

**Über das Verhalten von Alkalihalogenaten
und Alkaliperhalogenaten
in Alkalihydroxidschmelzen**

München 1964

Max Kuisl



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Über das Verhalten von Alkalihalogenaten
und Alkaliperhalogenaten
in Alkalihydroxidschmelzen**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Max Kuisl
aus Bellenberg/Iller

München 1964



Berichterstatter: 1. a.o.Prof. Dr. Hermann Lux

2. o.Prof. Dr.Dr.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1964

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Lux in der Zeit von Mai 1962 bis April 1964 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. H. L u x,
möchte ich für die vielen Anregungen zu dieser Arbeit und für die mir gewährte Unterstützung danken.

Herrn Professor Dr. Dr.h.c. E. W i b e r g,
dem Leiter des Instituts für Anorganische Chemie, danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen.

Meinen lieben Eltern

Inhaltsübersicht

I. Einleitung	1
II. Das Verhalten von Alkalichlorat und Alkali- perchlorat in Alkalihydroxidschmelzen	3
1. Löslichkeitsgleichgewichte	3
a) Die Versuchsbedingungen	3
b) Die Löslichkeit von KCl in KOH-Schmelzen	4
c) Die Löslichkeit von KClO_3 in KOH-Schmelzen	4
d) Die Löslichkeit von KClO_4 in KOH-Schmelzen	5
2. Die Zersetzung	7
a) Literaturangaben	7
b) Die Versuchsbedingungen	8
c) Analytische Nachweisreaktionen	8
d) Die Versuchsergebnisse	10
α) Die Abhängigkeit vom Sauerstoff- druck	10
β) Die Abhängigkeit vom Wasserdampf- partialdruck	10
γ) Die Abhängigkeit von der Alkali- hydroxidkonzentration	17
δ) Die Abhängigkeit vom Kation	17
ε) Der Unterschied zwischen Alkali- chloraten und Alkaliperchloraten	21
e) Diskussion der Ergebnisse	21
III. Das Verhalten von Alkalijodid, -jodat und -perjodat in Alkalihydroxidschmelzen	24

1. Löslichkeitsgleichgewichte	24
a) Die Versuchsbedingungen	24
b) Die Löslichkeit von KJ in KOH-Schmelzen	25
c) Die Löslichkeit von KJO_3 in KOH-Schmelzen	28
d) Die Löslichkeit von NaJO_3 in NaOH-Schmelzen	31
e) Die Löslichkeit von Kaliumperjodat in KOH-Schmelzen	31
α) Die Löslichkeit von KJO_4	32
β) Die Löslichkeit von $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ und K_3JO_5	35
γ) Deutung der Ergebnisse	38
f) Die Löslichkeit von NaJO_4 in NaOH-Schmelzen	38
2. Die Reaktionen der Alkalijodide, -jodate und -perjodate in Alkalihydroxidschmelzen	39
a) Die Oxydation von KJ in KOH-Schmelzen durch Sauerstoff	39
b) Die Disproportionierung von KJO_3 in KOH-Schmelzen	40
c) Die Disproportionierung von NaJO_3 in NaOH-Schmelzen	46
d) Die Zersetzung von KJO_4 in KOH-Schmelzen	47
3. Röntgenographische Untersuchungen zur Er- mittlung der Bodenkörper	47
a) Der Bodenkörper im System KJ - KOH - H_2O	48
b) Der Bodenkörper im System J_2O_5 - KOH - H_2O	48
c) Der Bodenkörper im System J_2O_7 - KOH - H_2O	49
d) Der Bodenkörper im System J_2O_7 - NaOH - H_2O	53

4. Analytische Verfahren	53
IV. Das Verhalten von Alkalibromat in Alkali- hydroxidschmelzen	55
1. Löslichkeit und Zersetzung von KBrO_3 in KOH-Schmelzen	55
2. Die Gasentwicklung in der Schmelze	55
a) Die Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck	55
b) Die Abhängigkeit vom Kation	56
c) Die Abhängigkeit von der OH^- -Konzentration	56
d) Die Abhängigkeit von der Alkalität der Schmelze	57
e) Die Abhängigkeit von Zusätzen	58
3. Deutung der Versuchsergebnisse	59
4. Versuche zur Darstellung und zum Nachweis von Perbromat	60
V. Die Löslichkeit von Telluraten in Kalium- hydroxidschmelzen	63
VI. Die Löslichkeit von Kaliumcarbonat in Kaliumhydroxidschmelzen	68
VII. Zusammenfassung	70
VIII. Literaturverzeichnis	72

I. Einleitung.

Obwohl wasserhaltige Schmelzen von Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid gute Lösungsmittel sind, findet man in der Literatur kaum Angaben hierüber. Die großen experimentellen Schwierigkeiten, vor allem die Aggressivität dieser Schmelzen, mögen diese zögernde Bearbeitung erklären. Erst 1956 gaben H. Lux und T. Niedermaier in der "Methode der hängenden Schmelze" eine Arbeitsweise an, die es erlaubt, Alkalihydroxidschmelzen im durchfallenden Licht zu beobachten (Lit. 1). Das Auftreten oder Verschwinden eines Bodenkörpers, seine Kristallform und das Verhalten im polarisierten Licht, sowie Kristallisationsverzögerungen und Umwandlungen in diesen Schmelzen können damit unmittelbar erkannt werden. Vor allem ist es möglich, die vollständige Einstellung des Gleichgewichtes einer Schmelze mit der damit in Berührung stehenden Gasphase abzuwarten. Die Methode erweist sich in solchen Fällen der thermischen Analyse als weit überlegen.

Die genannte Methode wurde in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung der Löslichkeit von Alkalihalogeniden, -halogenaten und -perhalogenaten in Alkalihydroxidschmelzen herangezogen. Die Löslichkeit dieser Stoffe interessierte deshalb, weil durch Restanalysen von E. Mack (Lit. 2) in einigen dieser Systeme die Bodenkörper bereits bestimmt waren. Zum andern schienen die Versuche von E. Mack auf die Existenzfähigkeit des bisher unbekannten Perbromations hinzuweisen. Aus diesem Grunde wurden auch die Zersetzungs- und Disproportionierungsreaktionen der Alkalihalogenate und der Alkaliperhalogenate in Alkalihydroxidschmelzen in die Untersuchung mit einbezogen; die Literaturangaben hierüber sind ebenfalls sehr dürf-

tig.

Es lag nahe, die Löslichkeitsuntersuchungen auch auf die Elemente der VI. Hauptgruppe auszudehnen. Mit der Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte im System $\text{TeO}_3 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ wurde damit begonnen.

In käuflichen Alkalihydroxiden ist von der Darstellung her immer etwas Carbonat enthalten. Es war daher nötig, auch die Löslichkeit von Kaliumcarbonat in Kaliumhydroxid zu bestimmen, um etwaige Fehlermöglichkeiten auszuschließen.

II. Das Verhalten von Alkalichlorat und -perchlorat in Alkalihydroxidschmelzen.

1. Löslichkeitsgleichgewichte.

Obwohl über die Löslichkeit von KCl , $KClO_3$ und $KClO_4$ in Wasser und anderen Lösungsmitteln viele Angaben vorliegen, ist über die Löslichkeit der genannten drei Salze in wasserhaltigen Alkalihydroxidschmelzen bisher nichts bekannt.

a) Die Versuchsbedingungen.

Die Löslichkeitskurven wurden in einem Messtiegel aus Gold nach der Methode der hängenden Schmelze von H. Lux und T. Niedermaier (Lit. 1) in der zuletzt von F. Brändl (Lit. 3) ausgearbeiteten Form bestimmt. Alle Versuche wurden in Sauerstoff bei 15 Torr Wasserdampf ausgeführt, indem man zur Alkalihydroxidschmelze jeweils genau abgewogene Mengen des betreffenden Salzes zugab. Die Menge des Alkalihydroxids wurde erst nach Beendigung des Versuches durch Titration mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylrot bestimmt. Durch qualitative Prüfungen konnte sichergestellt werden, daß in der Schmelze noch keine Zersetzungsprodukte entstanden waren. Die Korrosion des Goldtiegels blieb bei 30-stündigem Versuch unter 0,5 mg.

Der Wassergehalt der Schmelze ist zwar durch den Wasserdampfpartialdruck über der Schmelze festgelegt, aber nicht genau bekannt. Die Gewichtsprocente, wie sie in allen folgenden Tabellen und Zeichnungen angegeben sind, beziehen sich daher auf das wasserfreie System. Bei Verwendung von Dreieckskoordinaten entsprechen diese Werte einer Projektion der Meßpunkte von der Ecke H_2O als Projektionszentrum auf die Achse des wasserfreien Systems: gelöste Substanz - Kaliumhydroxid.

b) Die Löslichkeit von Kaliumchlorid.

Die gefundenen Löslichkeitswerte von KCl (kubisch) sind in Tabelle 1 angeführt, die Löslichkeitskurve ist in Abbildung 1 aufgezeichnet. KCl kristallisiert aus KOH in Form sechszähliger Sternchen, die bei gekreuzten Polarisatoren verschwinden,

Tabelle 1

Löslichkeit von KCl im System KCl - KOH - H₂O

Bedingungen: $p_{O_2} = 715 \text{ Torr}$ $p_{H_2O} = 15 \text{ Torr}$	
Gewichts-% KCl	Sättigungs- temperatur in °C
3,3	134
5,3	150
6,3	167
8,0	198
8,9	230

c) Die Löslichkeit von Kaliumchlorat.

Die ermittelten Löslichkeitswerte von KClO₃ (monoklin) sind in Tabelle 2 und Abbildung 1 wiedergegeben. Die entlang der ganzen Kurve vorliegenden Kristalle polarisieren stark und bilden rechteckige Tafeln. Als Bodenkörper dürfte somit durchweg KClO₃ vorliegen.

Tabelle 2

Löslichkeit von KClO_3 im System $\text{KClO}_3 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$

Bedingungen: $p_{\text{O}_2} = 715 \text{ Torr}$ $p_{\text{H}_2\text{O}} = 15 \text{ Torr}$			
Gewichts-% KClO_3	Sättigungs- temp. in $^{\circ}\text{C}$	Gewichts-% KClO_3	Sättigungs- temp. in $^{\circ}\text{C}$
1,7	130	15,5	198
2,3	135	17,5	201
3,6	141	19,4	205
5,7	154	19,5	207
7,5	165	21,4	208
9,5	178	23,5	211
9,5	178	25,7	213
11,5	190	28,2	215
13,5	194		

d) Die Löslichkeit von Kaliumperchlorat.

Die Löslichkeitswerte von KClO_4 (rhombisch) sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wie Abbildung 1 zeigt, steigt die Löslichkeit bei etwa 210°C plötzlich stark an. Ein Übergang in eine andere Modifikation scheint jedoch nicht vorzuliegen; die Kristalle polarisieren im gesamten Temperaturbereich und bilden kleine Körnchen, an denen keine Kristallform erkennbar ist.

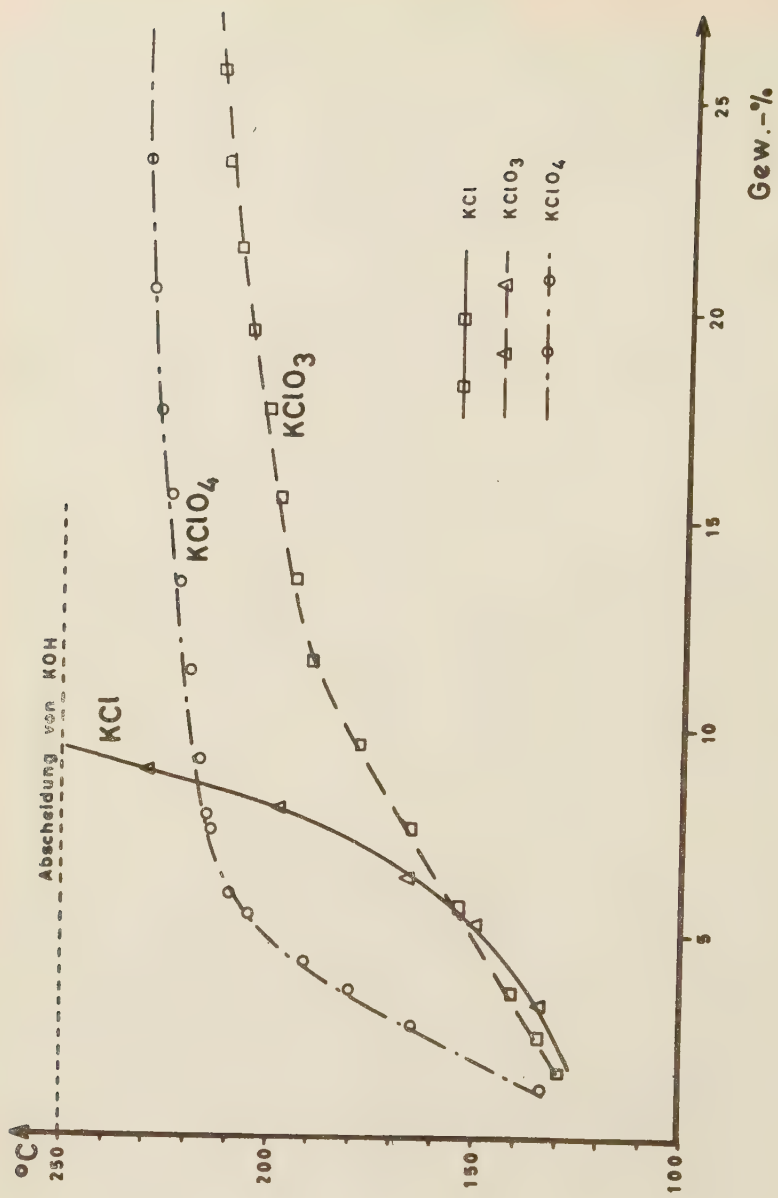


Abb. 1 : Löslichkeitsgleichgewichte von KCl, KClO₃ und KClO₄ in KOH bei 15 Torr Wasserdampfpartialdruck

Tabelle 3

Löslichkeit von KClO_4 im System $\text{KClO}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$

Bedingungen: $p_{\text{O}_2} = 715 \text{ Torr}$			
$p_{\text{H}_2\text{O}} = 15 \text{ Torr}$			
Gewichts-% KClO_4	Sättigungs- temp. in $^{\circ}\text{C}$	Gewichts-% KClO_4	Sättigungs- temp. in $^{\circ}\text{C}$
1,2	134	9,2	217
2,8	165	11,4	219
3,7	180	13,5	222
4,3	191	15,6	224
5,4	205	17,6	227
5,9	210	20,5	229
7,5	214	23,6	230
7,8	215		

2. Die Zersetzung von Chloraten und Perchloraten in Alkalihydroxidschmelzen.

a) Literaturangaben.

Die Disproportionierung von Chlorat in Chlorid und Perchlorat wurde oft und ausführlich untersucht (Lit. 4 - 7), da die Reaktion für die Darstellung von Perchloraten von Interesse ist. Ebenso genau ist die Zersetzung von KClO_4 in Chlorid und Sauerstoff untersucht (Lit. 8 - 13). Die Versuche wurden meist mit reinem Chlorat bzw. Perchlorat oder in einer Nitratschmelze

(Lit. 4) durchgeführt. Bei den wenigen Versuchen, die unter Zusatz von Alkalihydroxiden vorgenommen wurden (Lit. 14 und 15), sind die Angaben der Literatur so dürftig, daß daraus keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden können. Erst Seward und Otto (Lit. 16) führten 1961 quantitative Versuche mit Perchlorat in Alkalihydroxidschmelzen durch; ihre Ergebnisse stimmen mit den hier vorliegenden qualitativen Versuchen überein.

b) Die Versuchsbedingungen.

Die Temperatur der beginnenden Zersetzung konnte in einer Apparatur für hängende Schmelzen (Lit. 1) bestimmt werden. Zum Teil wurden die Versuche auch in einem gewöhnlichen Goldtiegel in der gleichen Apparatur ausgeführt. Das Alkalihydroxid wurde jeweils im Stickstoff- oder Sauerstoffstrom bei bestimmtem Wasserdampfpartialdruck erhitzt bis eine flüssige Schmelze vorlag. Dann gab man die Substanz zu, deren Zersetzungstemperatur bestimmt werden sollte, und steigerte die Temperatur in Intervallen von 15 bis 30 Minuten um je 10 °C. Die beginnende Zersetzung ließ sich entweder durch die sich entwickelnden Gasblasen feststellen oder es wurden laufend mit einem Goldstab Proben dem Tiegel entnommen und analysiert. Nachdem der Beginn der Zersetzung festgelegt war, wurde die Schmelze noch einige Stunden bei einer Temperatur über der Zersetzungstemperatur gehalten, um nach Abschluß des Versuches die Zersetzungsprodukte eindeutig nachweisen zu können.

c) Analytische Nachweisreaktionen.

Für den Nachweis von Perchlorat neben Chlorid und Chlorat erwies sich die Fällung mit Tetraphenylarsoniumchlorid als sehr brauchbar (Lit. 17). Da Chlorat ebenfalls einen Niederschlag gibt, muß es zuvor mit

NaHSO_3 reduziert werden.

Der Nachweis wurde folgendermaßen ausgeführt: Nach Lösen der Schmelze in möglichst wenig Wasser säuerte man einen Teil davon mit konzentrierter Salzsäure tropfenweise an, gab eine Spatelspitze NaHSO_3 zu und erhitzte einige Minuten zum Sieden, um das überschüssige Sulfit zu vertreiben. Es wurde abgekühlt, 1 ml 2 m Kochsalzlösung und 1 ml 0,01 m Tetraphenylarsoniumchloridlösung (4 g/l) zugegeben. Hatte sich nach 5 Minuten kein Niederschlag abgeschieden, so wurde angenommen, daß kein Perchlorat anwesend war. Der Niederschlag entsteht langsam und muß kristallin sein; entweder körnig oder feine glänzende Nadelchen. Nitrat stört die Reaktion nicht.

Methylenblau ist hier für den Perchloratnachweis nicht brauchbar, da es entgegen den Literaturangaben (Lit. 18 und 19) mit Chlorat ebenfalls einen Niederschlag bildet.

Chlorat läßt sich neben Perchlorat nach Reduktion mit Sulfit als Chlorid nachweisen. Ist in den Schmelzen gleichzeitig auch Chlorid entstanden, so muß dieses vorher abgetrennt werden. Einfacher gestaltet sich der Nachweis, wenn man die oxydierenden Eigenschaften des Chlorations ausnützt. So bildet sich z. B. beim Unterschichten einer ClO_3^- enthaltenden Probelösung mit einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure ein blauer Ring an der Grenzfläche. Es lassen sich damit noch 0,02 mg KClO_3 /ml nachweisen. Perchlorat gibt keine derartige Reaktion. Liegen Peroxide in der Schmelze vor, so entsteht jedoch ebenfalls ein blauer Ring. Da Peroxide Zersetzungsprodukte des Perchlorats sind, ist die Reaktion auch zur Bestimmung der beginnenden Zersetzung von Perchlorat brauchbar.

d) Die Versuchsergebnisse.

α) Die Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck.

Es war kaum zu erwarten, daß der Sauerstoffdruck über der Schmelze einen merklichen Einfluß auf die Zersetzungstemperatur hat. Wie die Tabellen 4, 5, 6 und 7 und die Abbildungen 2, 3 und 4 zeigen, wurde aber gefunden, daß die Zersetzungstemperaturen der Chlorate und der Perchlorate in Sauerstoff um einige Grade niedriger sind als in Stickstoff. Bezeichnenderweise sind die Differenzen in den Zersetzungstemperaturen immer dann merklich, wenn Peroxide in den Schmelzen auftreten können, d. h. bei niederen Wasserdampfdrücken und in wasserfreien Schmelzen. Ob allerdings die gefundenen Differenzen der Zersetzungstemperaturen wirklich reell sind, läßt sich anhand der Versuche kaum entscheiden, da die Unterschiede möglicherweise noch im Bereich der Fehlergrenze liegen.

3) Die Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 bis 7 und in den Abbildungen 2 bis 4 aufgezeichnet. In den Systemen mit Kaliumhydroxid konnten die Zersetzungsversuche bei niederen Wasserdampfdrücken nicht immer durchgeführt werden, da KOH unterhalb 67 Torr Wasserdampfdruck im festen Zustand auftreten kann. Soweit in den Tabellen trotzdem Zersetzungstemperaturen angegeben sind, gelang es, den Schmelzpunkt der Mischung durch Zusatz von KClO_3 oder KClO_4 unter den Zersetzungspunkt dieser Salze zu erniedrigen.

Mit steigendem Wasserdampfdruck erniedrigt sich die Z e r s e t z u n g s t e m p e r a t u r , die sich bei Chloraten 325°C , bei Perchloraten 290°C annähert.

Die Änderung der Zersetzungstemperatur ist bei sehr kleinen Wasserdampfdrücken in der Regel am größten.

Tabelle 4

Zersetzung von KClO_3 in KOH-Schmelzen

Nr.	Versuchsbedingungen				beginnende Zersetzung ab °C	Zersetzung nachgewiesen durch	Gasentw. mit H_2O	Nach der angegebenen Versuchsdauer quali- tativ nachweisbar:		
	$\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ Torr	Spül- gas	Versuchs- dauer h	Temp. °C				Cl^-	ClO_4^-	Peroxid
1	0	N_2	2,5	410	410 x)	Cl^- -Bildung	+++	++	-	+++
2	76	N_2	2	370	350 - 360	"	+	+	+	+
3	150	N_2	3,5	350	350 - 360	"	+	+	+	+
4	234	N_2	1	370	330 - 335	"	+	+	++	+
5	0	O_2	1,5	420	410 x)	"	+++	++	-	+++
6	0	O_2	0,25	420	410 x)	"	++	++	+	++
7	0	O_2	2	420	410 x)	"	+++	++	-	+++
8	15	O_2	7	380	380	"	+	+	-	+
9	15	O_2	2	370	360	"	+	+	+	+
10	76	O_2	2	370	340 - 350	"	+	+	+	+
11	150	O_2	3	360	345 - 350	"	+	+	++	+
12	234	O_2	2	360	330 - 340	"	+	+	++	+

x) Die Mischung wird erst bei der angegebenen Temperatur flüssig, dabei tritt sofort Zersetzung ein.

Tabelle 5

Zersetzung von NaClO_3 in NaOH -Schmelzen

Nr.	Versuchsbedingungen			beginnende Zersetzung an $^{\circ}\text{C}$	Zersetzung nachgewiesen durch	Gasentw. mit H_2O	Nach der angegebenen Versuchsdauer quali- tativ nachweisbar:		
	pH_2O Torr	Spül- gas	Versuchs- dauer h	Temp. $^{\circ}\text{C}$			Cl^-	ClO_4^-	Peroxid
14	0	N_2	0,3	360	O_2 -Entwicklg.	+	+	- 0)	+
15	0	N_2	5,5	360	" und Cl^- -	++	++	++	++
16	15	N_2	1,5	340	Bildg.	-	+	- 0)	-
17	76	N_2	1	365	"	-	+	- 0)	-
18	76	N_2	3	360	"	-	++	+	-
19	234	N_2	6,5	345	"	-	++	+	-
20	0	O_2	4	340	"	-	++	+	-
21	15	O_2	1	335	"	+	++	- 0)	+
22	76	O_2	3	345	"	-	+	- 0)	-
23	150	O_2	6	350	"	-	+	- 0)	-
24	234	O_2	1	335	"	-	+	+	-
								- 0)	-

o) Wahrscheinlich wird auch hier ClO_4^- gebildet, nur war die Versuchsdauer zu gering, damit sich genügend ClO_4^- bilden konnte, um die Nachweisgrenze zu überschreiten.

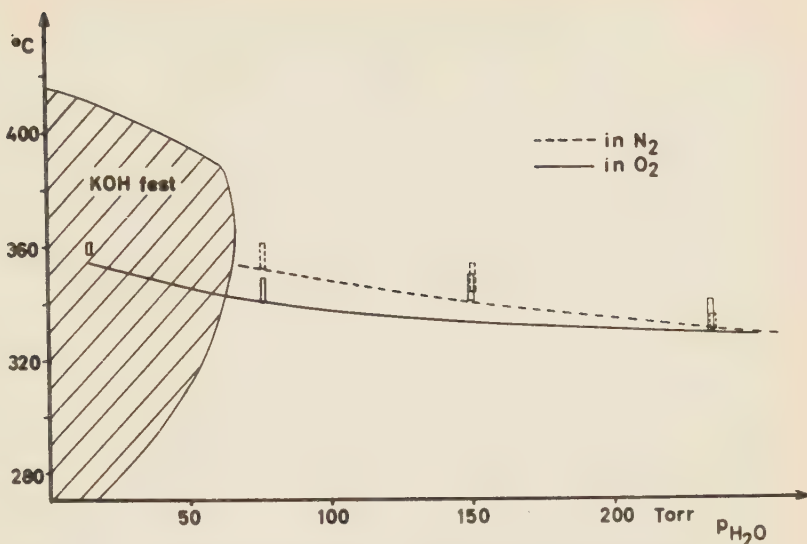


Abb. 2 : Temperatur der beginnenden Zersetzung von KClO_3 in KOH -Schmelzen in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck

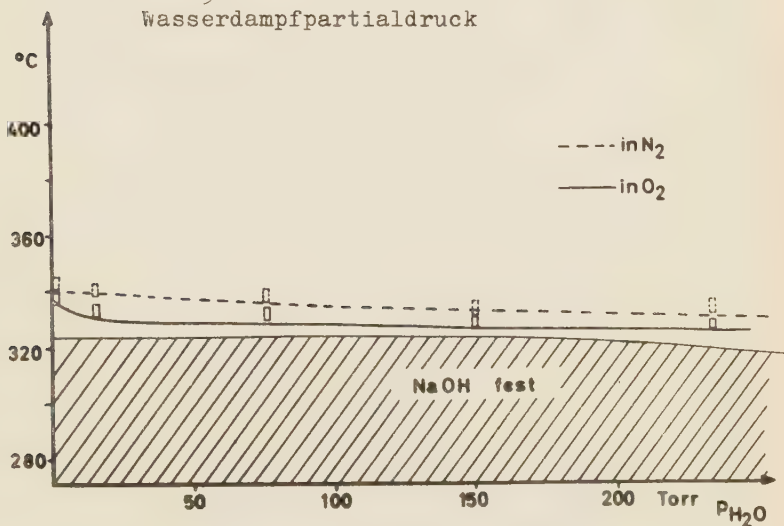


Abb. 3 : Temperatur der beginnenden Zersetzung von NaClO_3 in NaOH -Schmelzen in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck

Tabelle 6
Zersetzung von KClO_4 in KOH-Schmelzen

Nr.	Versuchsbedingungen				Temperatur in °C			Gasentw. mit H ₂ O	Nach der angegebenen Versuchsdauer quali- tativ nachweisbar:		
	PH ₂ O Torr	Spül- gas	Versuchs- dauer h	Temp. °C	des Auftretens von:				Cl ⁻	ClO ₃ ⁻	Peroxid
					ClO ₃ ⁻	Cl ⁻	O ₂				
47	0	O ₂	4,5	290	289	-	-	++	-	+	++
48	234	O ₂	3	380	290	375	-	+	+	+	+
49	0	N ₂	1,5	310	295	-	-	+++	-	++	++
50	76	N ₂	3,5	295	285	-	-	+	-	++	++
51	150	N ₂	4,5	290	289	-	-	+	-	+	- ?
52	234	N ₂	0,25	290	289	-	-	+	-	+	- ?

Tabelle 7
Zersetzung von NaClO_4 in NaOH -Schmelzen

Nr.	Versuchsbedingungen				Temperatur in °C			Gasentw. mit H ₂ O	Nach der angegebenen Versuchsdauer quali- tativ nachweisbar:		
	pH ₂ O Torr	Spül- gas	Versuchs- dauer h	Temp. °C	des Auftretens von:				Cl ⁻	ClO ₃ ⁻	Peroxid
					ClO ₃ ⁻	Cl ⁻	O ₂				
53	0	O ₂	2	400	350?	400	350	-	+	+	-
54	234	O ₂	2	400	340?	400	350	-	+	+	-
55	0	N ₂	2	300	300	-	300	-	-	+	-
56	76	N ₂	5	305	300	-	300	-	-	+	-
57	150	N ₂	2	300	300	-	300	-	-	+	-
58	234	N ₂	3	395	295	-	295	-	-	+	-

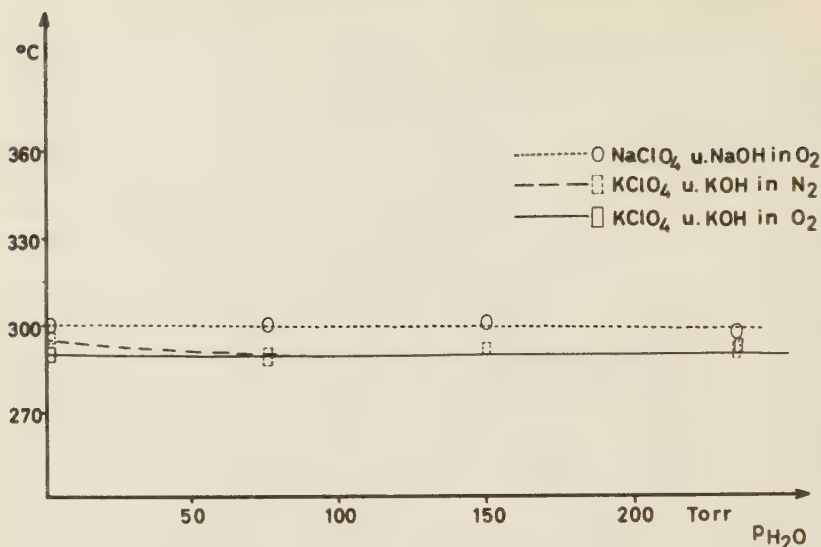


Abb. 4 : Temperatur der beginnenden Zersetzung von Perchloraten in Alkalihydroxidschmelzen in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck

Dies dürfte damit zusammenhängen, daß Peroxide an der Reaktion beteiligt sind, deren Anteil im Gleichgewicht bei hohen Wasserdampfdrücken gering ist. In Natriumhydroxid sind schon bei geringen Wasserdampfdrücken keine Peroxide im Gleichgewicht vorhanden, während in Kaliumhydroxid selbst bei hohen Wasserdampfdrücken noch Peroxide nachweisbar sind (Lit. 20). Dementsprechend ist die Zersetzung von $NaClO_3$ in $NaOH$ nach einem starken Abfall bei sehr geringen Wasserdampfdrücken kaum noch vom Wasserdampfdruck über der Schmelze abhängig. Im Gegensatz dazu wird in KOH die Zersetzungstemperatur von $KClO_3$ mit steigendem Wasserdampfdruck nur langsam niedriger.

γ) Die Abhängigkeit von der Alkalihydroxidkonzentration.

Wie die Bildung von Peroxiden in KOH-Schmelzen beweist, ist das Alkalihydroxid an der Zersetzung der Chlorate und Perchlorate in der Schmelze nicht unbeteiligt. Nun zersetzen sich aber Chlorate und Perchlorate allein erst bei wesentlich höheren Temperaturen als sie in der Alkalihydroxidschmelze gefunden wurden. Bei Verminderung der Alkalihydroxidkonzentration durch Zusatz einer neutralen Salzkomponente müßte demnach auch die Zersetzungstemperatur erhöht werden. In der Tat wird auch die Zersetzung von Chloraten in KOH-KNO_3 - oder NaOH-NaNO_3 - Gemischen mit steigender Nitratkonzentration erst bei höherer Temperatur beobachtet. Dies zeigen die Versuche der Tabelle 8 und 9 und die Abbildungen 5 und 6.

δ) Die Abhängigkeit vom Kation.

Der Verlauf der Zersetzung in NaOH- und KOH-Schmelzen zeigt beträchtliche Unterschiede.

Bei der Zersetzung von Chlorat in NaOH (Tabelle 5 und Abb. 3) treten immer Gasblasen (Sauerstoff) auf. Bei KOH-Schmelzen (Tabelle 4 und Abb. 2) wurde dagegen nie eine Gasentwicklung beobachtet. Ebenso waren in wasserhaltigen NaOH-Schmelzen nie Peroxide nachweisbar, während diese in KOH immer anwesend waren. Die Zersetzungstemperaturen sind jedoch in beiden Systemen nur wenig verschieden und nähern sich bei hohen Wasserdampfdrücken 325°C .

Bei der Zersetzung von Perchloraten (Tabelle 6 und 7, Abb. 4) ergab sich, daß KClO_4 in KOH bei einer um etwa 10°C niedrigeren Temperatur zersetzt wird als NaClO_4 in NaOH, wobei wieder im NaOH-System Gasbla-

Tabelle 8

Zersetzung von KClO_3 in wasserfreien KOH-KNO_3 -Schmelzen in Sauerstoff

Nr.	Gew.-% KOH	Versuchsbedingungen		beginnende Zersetzung ab °C	Zersetzung nachgewiesen durch	Gasentw. mit H_2O	Nach der angegebenen Versuchsdauer qualitativ nachweisbar:		
		Temp. °C	Versuchs- dauer h				Cl^-	ClO_4^-	Peroxid
35	64	390	4,5	350	Cl^- -Bildung	+	++	++	+
36	48	380	0,5	360	"	+	++	+	+
37	29	375	0,5	368	"	+	++	+	+
38	18	400	0,5	375	"	-	++	+	-
39	0	400	1,5	380	"	-	++	+	-

Tabelle 9

Zersetzung von NaClO_3 in wasserfreien NaOH-NaNO_3 -Schmelzen in Sauerstoff

Nr.	Gew.-% NaOH	Versuchsbedingungen		beginnende Zersetzung ab $^{\circ}\text{C}$	Zersetzung nachgewiesen durch	Gesentw. mit H_2O	Nach der angegebenen Versuchsdauer quali- tativ nachweisbar:		
		Temp. $^{\circ}\text{C}$	Versuchs- dauer h				Cl^-	ClO_4^-	Peroxid
40	90,5	370	2	340	Cl^- -Bildg., O_2	-	++	+	-
41	66,5	360	6	340	Cl^- -Bildg., O_2	-	++	+	-
42	44	360	1	345	Cl^- -Bildg., O_2	-	+	+	-
43	30,5	370	0,5	345	Cl^- -Bildg.,	-	++	+	-
44	9	385	0,5	355	Cl^- -Bildg.	-	++	+	-
45	0	370	3	360	Cl^- -Bildg.	-	+++	++	-

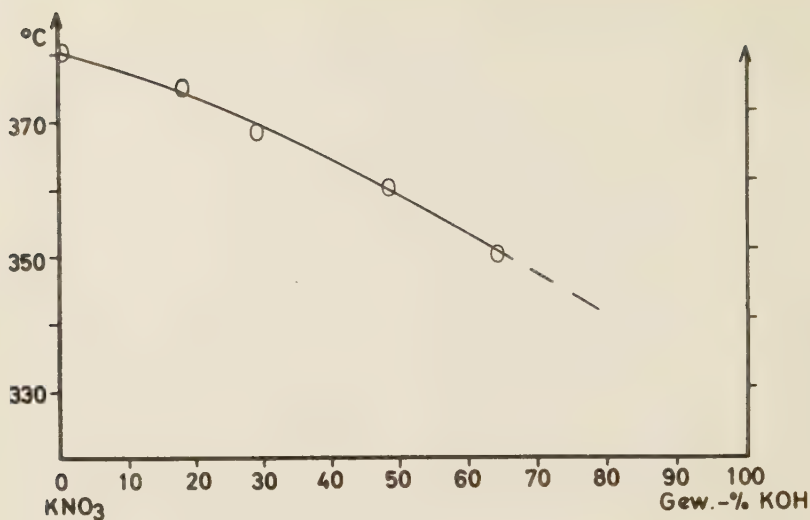


Abb. 5 : Temperatur der beginnenden Zersetzung
von KClO_3 in KOH-KNO_3 -Schmelzen
in trockenem Sauerstoff

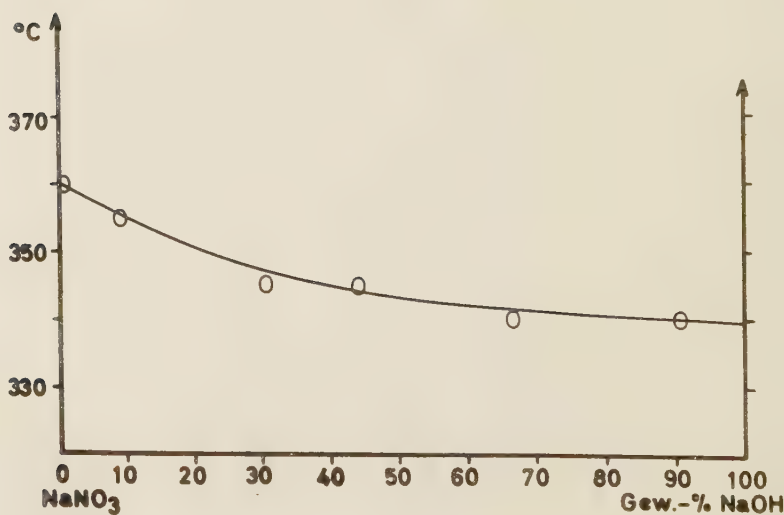


Abb. 6 : Temperatur der beginnenden Zersetzung
von NaClO_3 in NaOH-NaNO_3 -Schmelzen
in trockenem Sauerstoff

sen auftreten, während in KOH Peroxide nachgewiesen werden können.

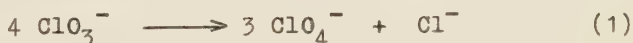
ξ) Der Unterschied zwischen Chloraten und Perchloraten.

Das eindeutige Ergebnis der Versuche besteht in der Erkenntnis, daß sich Perchlorate in Alkalihydroxidschmelzen bei niedrigerer Temperatur zu zersetzen beginnen als die entsprechenden Chlorate. Demnach dürfte bei der Zersetzung von Chlorat kein Perchlorat entstehen. Wenn trotzdem Perchlorat entsteht, so ist der Grund dafür sicher in der verschiedenen großen Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung und der Zersetzung zu suchen.

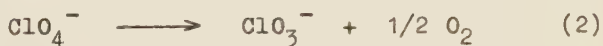
e) Diskussion der Ergebnisse.

Die Bruttoreaktionen bei der Zersetzung von Chloraten und Perchloraten können folgendermaßen formuliert werden:

Disproportionierung:

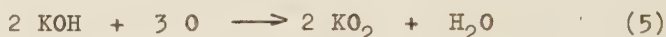


Zersetzung:



A. Glasner und L. Weidenfeld (Lit. 7 und 9) nehmen an, daß der Sauerstoff bei der Zersetzung von reinem Chlorat oder Perchlorat in atomarer oder aktiver Form entsteht und als solcher Chlorid zu Chlorat und Perchlorat oxydiert. Danach muß Chlorid vorliegen, wenn aus Chlorat Perchlorat entstehen soll. Ebenso kann nach dieser Annahme Perchlorat nur über Chlorid in Chlorat übergeführt werden. Mit dieser Anschauung ist

das Ergebnis der vorliegenden Versuche nicht vereinbar. Bei den Zersetzungsversuchen an Perchlorat wurde nämlich immer zuerst Chlorat und nicht Chlorid gefunden, so daß Reaktion (4) ausscheidet. Die Zersetzung des Perchlorats muß daher über die zwei Stufen (2) und (3) verlaufen, wobei Reaktion (3) erst bei höherer Temperatur einsetzt als Reaktion (2). Wenn hierbei aktiver Sauerstoff entsteht, sind in den Alkalihydroxidschmelzen noch weitere Folgereaktionen denkbar, die zu Peroxid und Hyperoxid führen:

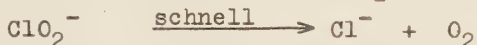
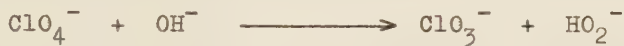


Es ist nicht ausgeschlossen, daß hierbei eine höhere Konzentration dieser Reaktionsprodukte auftritt als bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff. Die Lage der zuletzt genannten Gleichgewichte ist durch Untersuchungen von H. Lux und R. Kuhn (Lit. 20) bekannt.

Die Reaktionen (5) und (6) sind bei der Disproportionierung nach (1) unerwünschte Nebenreaktionen. Man kann sie durch Wahl des Reaktionsmediums wechselseitig ausschließen. In NaOH-Schmelzen unter Wasserdampf wird die Reaktion (6) praktisch ganz unterdrückt und es entsteht nur Sauerstoff. In KOH-Schmelzen entsteht nur Hyperoxid (5) ohne jede Sauerstoffentwicklung. Die Reaktionen (5) und (6) oder Sauerstoffentwicklung sind aber in den untersuchten Systemen eindeutig bevorzugt. Eine hohe Ausbeute an Perchlorat bei der Zersetzung von Chlorat in Alkalihydroxidschmelzen läßt sich erst erhoffen, wenn es gelingt, sie zu unterdrücken.

Die Zersetzungstemperaturen von Chlorat und Perchlorat sind stark von der Konzentration des Alkalihydroxids abhängig. Dies beweist, daß OH^- ein wichtiger Reakti-

onsteilnehmer ist. Einen Reaktionsmechanismus, der dieser Tatsache gerecht wird, haben R. P. Seward und H. W. Otto (Lit. 16) vorgeschlagen:



In KOH-Schmelzen fehlt die Sauerstoffentwicklung und man erhält offenbar nur Hyperoxid.

III. Das Verhalten von Alkalijodid, -jodat und -perjodat in Alkalihydroxidschmelzen.

1. Löslichkeitsgleichgewichte.

Über die Löslichkeit von Alkalijodid, -jodat und -perjodat in Alkalihydroxidschmelzen ist bisher noch nichts bekannt. Nachdem E. Mack (Lit. 2) die Bodenkörper in den Systemen J_2O_5 - KOH - H_2O und J_2O_7 - KOH - H_2O angegeben hatte, sollte in den vorliegenden Versuchen die Löslichkeit dieser Bodenkörper bestimmt werden.

a) Die Versuchsbedingungen.

Die Löslichkeitsgleichgewichte wurden nach der bereits erwähnten Methode der hängenden Schmelzen bestimmt. Es stellten sich dabei folgende experimentellen Schwierigkeiten ein, die die Untersuchung - insbesondere des Systems J_2O_7 - KOH - H_2O - sehr verzögerten:

- a) Die Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes vollzieht sich erst innerhalb vieler Stunden.
- b) Es treten vielfach starke Kristallisationsverzögerungen auf, die auch durch Animpfen und Rühren an der Tiegelwand nicht beseitigt werden können.
- c) Wegen der geringen Löslichkeiten mußten die Substanzeinwaagen sehr klein gehalten werden. Das bedingt einen relativ großen Fehler bei der Konzentrationsbestimmung.
- d) Wegen des stellenweise sehr steilen Verlaufs der Löslichkeitskurve war die eindeutige Festlegung der Sättigungstemperatur oft sehr erschwert.
- e) Die ausgefallenen Kristalle waren meist so klein, daß sie auch mit der etwa 20fach vergrößernden

Optik nur schwer erkennbar waren. Von der Beobachtung bestimmter Kristallformen mußte daher abgesehen werden.

Trotz dieser Schwierigkeiten bewährte sich hierbei die Methode der hängenden Schmelzen und bewies damit erneut ihre Überlegenheit gegenüber der thermischen Analyse.

Alle Versuche wurden in Stickstoff bei genau eingestelltem Wasserdampfpartialdruck durchgeführt. Die Bestimmung erfolgte durch Zugabe einer abgewogenen Menge des betreffenden Salzes zur Alkalihydroxidschmelze. Die genaue Menge des Alkalihydroxids konnte nach Versuchsende durch Titrieren mit 0,1 n Salzsäure gegen Bromkresolgrün-Methylrot ermittelt werden. Eine Zersetzung der zugesetzten Substanzen ließ sich in den angegebenen Versuchen nicht nachweisen. Die Korrosion des Goldtiegels war gegenüber reinem KOH nicht erhöht.

b) Die Löslichkeit von Kaliumjodid in KOH-Schmelzen.

Die Sättigungstemperatur wurde bei 15 Torr Wasserdampfpartialdruck in Stickstoff bestimmt. Die Meßpunkte sind in Tabelle 10 enthalten und in Abb. 7 und 8 aufgezeichnet.

Kaliumjodid ist in Kaliumhydroxidschmelzen leichter löslich als Kaliumchlorid und Kaliumbromid. Bis 18 Gewichts-% bzw. 7 Mol-% KJ tritt als Bodenkörper nur $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf, das in Form polarisierender Nadeln ausfällt. Bei höherer Konzentration erscheinen als Bodenkörper vierzählige Sternchen, die nicht polarisieren. Da sich die Sättigungstemperatur zunächst nicht auf den Schmelzpunkt des reinen Kaliumjodids extrapolieren ließ, wurde die Löslichkeit von KJ in geschmolzenem KOH bis zu 70 Gew.-% KJ verfolgt.

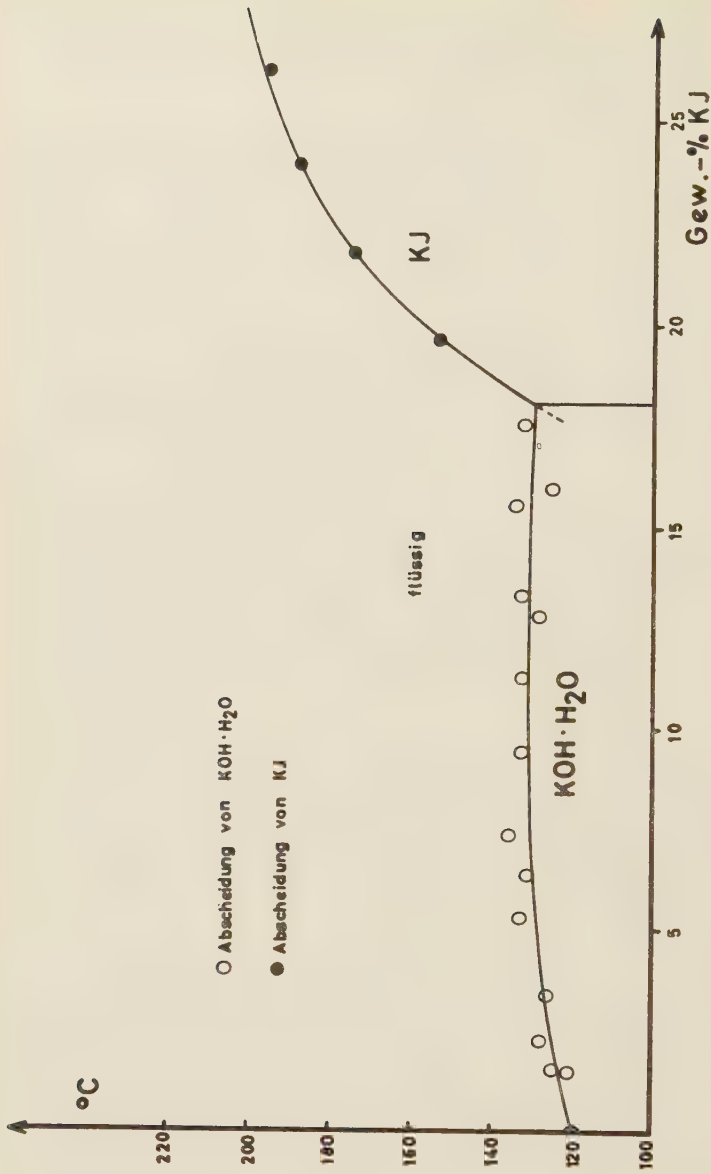


Abb. 7 : Löslichkeit von Kaliumjodid in KOH-Schmelzen ($p_{H_2O} = 15$ Torr)

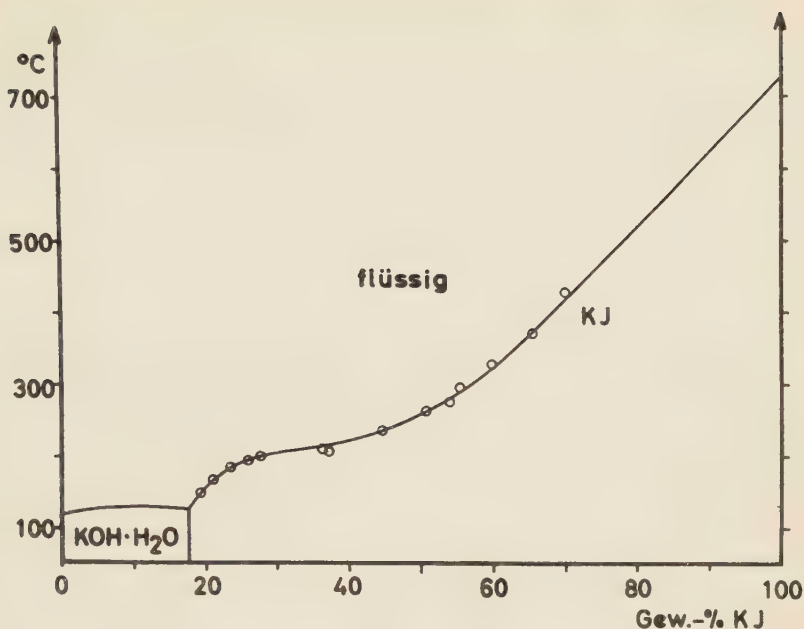


Abb. 8 : Löslichkeit im System KJ - KOH - H₂O

Es zeigte sich, daß die Löslichkeitskurve von KJ in KOH zunächst sehr flach verläuft und erst ab 50 Gew.-% KJ mit steigender KJ-Konzentration auf den Schmelzpunkt des reinen Kaliumjodids zustrebt. Es scheidet sich jedoch im Bereich von 18 bis 70 Gewichts-% KJ dem Aussehen nach unverändert derselbe Bodenkörper aus.

Tabelle 10

Löslichkeit von KJ im System KJ - KOH - H₂O

Bedingungen: $P_{N_2} = 715 \text{ Torr}$ $P_{H_2O} = 15 \text{ Torr}$			
Gewichts-% KJ	Sättigungs- temp. in °C	Gewichts-% KJ	Sättigungs- temp. in °C
1,5	121	19,6	152
1,6	126	21,7	173
2,3	128	23,9	186
3,3	127	26,2	193
5,3	133	28,6	202
6,4	131	36,9	214
7,4	136	37,9	210
9,5	132	45,0	240
11,3	132	50,8	267
12,9	128	54,3	275
13,4	132	55,6	290
15,6	134	60,0	328
16,0	125	66,0	370
17,6	132	70,2	428

c) Die Löslichkeit von Kaliumjodat in KOH-Schmelzen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 11 und 12 und in Abb. 9 wiedergegeben. Die Versuche wurden in Stickstoff durchgeführt, da bei Anwesenheit von Sauerstoff Oxydation zu Perjodat erfolgt (Lit. 21). Die Löslichkeit von KJO₃ ist bei 15 und 55 Torr Wasserdampfdruck in KOH nahezu gleich. Bis 11,7 Ge-

wichts-% KJO_3 fällt $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, erkennbar an den polarisierenden Nadeln, als Bodenkörper aus. Ab 11,7 Gewichts-% fallen bei 15 Torr Wasserdampfpartialdruck kleine polarisierende Kristalle von sehr verschiedener Form aus. Bei 55 Torr Wasserdampfdruck war der Bodenkörper im Konzentrationsbereich über 11,7 Gewichts-% KJO_3 meist so fein, daß Kristalle kaum noch zu erkennen waren und ein Bodenkörper nur noch am Dunklerwerden des Gesichtsfeldes festgestellt werden konnte. Auch bei gekreuzten Polarisationsfiltern war keine bessere Beobachtung möglich. In den wenigen Fällen, in denen Kristalle erhalten wurden, zeigten diese ein polarisierendes Verhalten. Es läßt sich nur ein kurzes Stück der Löslichkeitskurve verfolgen, da ab 190°C innerhalb kurzer Zeit Disproportionierung eintritt.

Tabelle 11

Löslichkeit von KJO_3 im System $\text{KJO}_3 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$

Bedingungen: $p_{\text{N}_2} = 715 \text{ Torr}$ $p_{\text{H}_2\text{O}} = 15 \text{ Torr}$			
Gewichts-% KJO_3	Sättigungs- temp. in $^\circ\text{C}$	Gewichts-% KJO_3	Sättigungs- temp. in $^\circ\text{C}$
1,4	132	6,9	144
1,5	130	8,7	145
3,1	142	12,5	155
5,0	143	14,4	175

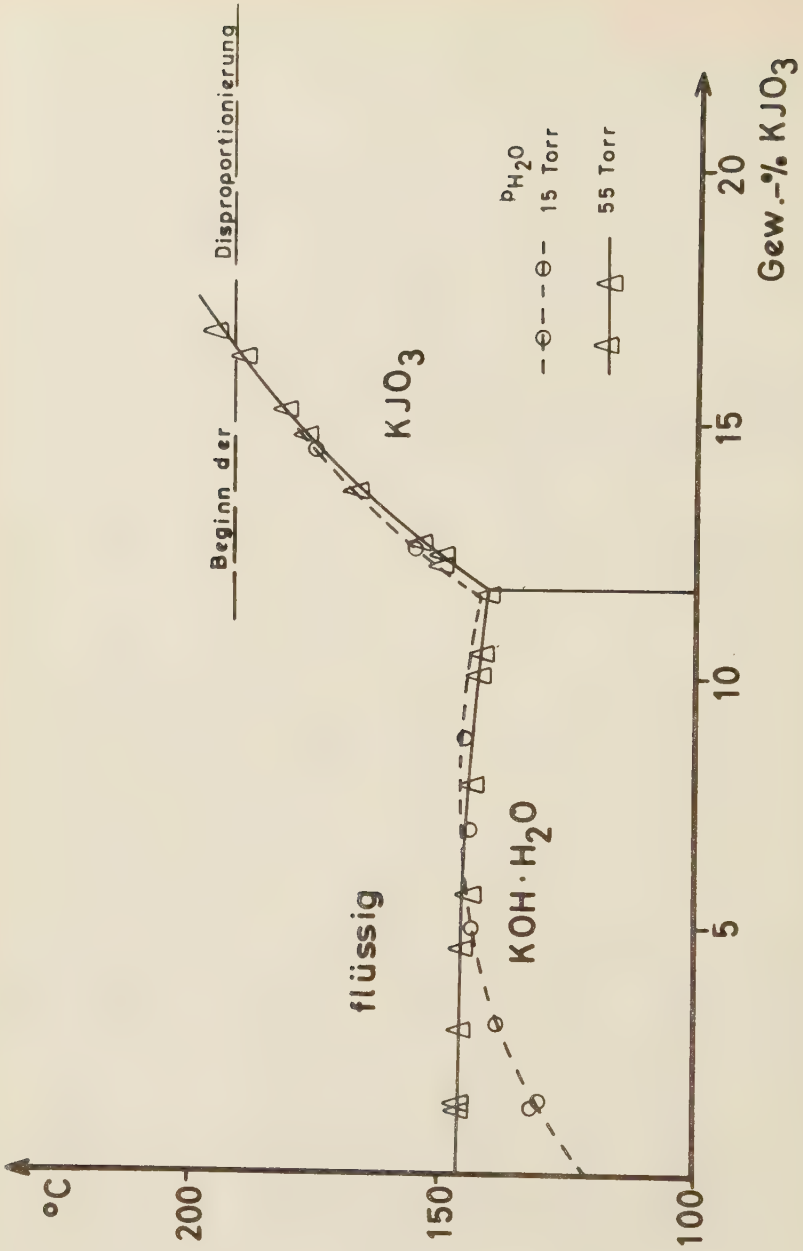


Abb. 9 : Löslichkeit von Kaliumjodat in KOH-Schmelzen

Tabelle 12

Löslichkeit von KJO_3 im System $\text{KJO}_3 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$

Bedingungen: $p_{\text{N}_2} = 675 \text{ Torr}$ $p_{\text{H}_2\text{O}} = 55 \text{ Torr}$			
Gewichts-% KJO_3	Sättigungs- temp. in $^{\circ}\text{C}$	Gewichts-% KJO_3	Sättigungs- temp. in $^{\circ}\text{C}$
1,3	146	11,6	141
1,4	146	12,2	152
3,0	146	12,4	150
4,5	145	12,5	155
4,5	145	13,6	168
5,6	144	13,9	168
7,8	143	14,7	176
10,0	143	15,2	181
10,5	142	16,3	189
10,5	142	16,8	195
11,6	142		

d) Die Löslichkeit von NaJO_3 in NaOH -Schmelzen.

NaOH ist bis 320°C fest. Bei 320°C disproportioniert aber NaJO_3 bereits sehr rasch. Die Löslichkeit von NaJO_3 in Natriumhydroxidschmelzen kann daher nur bei größerem Wasserdampfdruck bestimmt werden.

e) Die Löslichkeit von Kaliumperjodat in KOH -Schmelzen.

Da Jod Oxokomplexe mit einer höheren Koordinationszahl als vier bilden kann (Lit. 22), waren von vornherein kompliziertere Verhältnisse zu erwarten.

α) Die Löslichkeit von KJO_4 in KOH-Schmelzen.

Zunächst wurde die Löslichkeit von KJO_4 in KOH bei 55 Torr Wasserdampfpartialdruck in Stickstoff untersucht (Tabelle 13). Es ergab sich dabei die in Abbildung 10 aufgezeichnete Kurve. Da die Meßwerte ungewöhnlich stark streuten, mußte angenommen werden, daß sich innerhalb der gewöhnlichen Bestimmungsdauer der Sättigungstemperatur von 1 bis 5 Stunden entweder das Lösungsgleichgewicht noch nicht eingestellt hat oder daß sich ein neuer Bodenkörper zu bilden beginnt. Daß dies tatsächlich der Fall ist, wird durch Versuche bewiesen, bei denen die Schmelze vor der Bestimmung der Löslichkeit unter den angegebenen Bedingungen 35 Stunden bei 300°C gehalten wurde. Diese Versuche sind ebenfalls in Tabelle 13 zusammengestellt und in Abb. 10 mit eingetragen. Die so gefundenen Löslichkeiten sind wesentlich geringer, was auf das Vorliegen eines neuen Bodenkörpers hinweist.

Tabelle 13

Löslichkeitsgleichgewichte im System $\text{J}_2\text{O}_7 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$

Bedingungen: $p_{\text{N}_2} = 675$ Torr			
$p_{\text{H}_2\text{O}} = 55$ Torr			
Gewichts-% KJO_4 ¹⁾	Mol-% KJO_4	Erhitzungs- zeit ²⁾	Sättigungs- temp. in $^\circ\text{C}$
0,19	0,05	3	150
0,26	0,06	6	195
0,43	0,11	8	230
0,49	0,12	35	290

Fortsetzung der Tabelle 13

Gewichts-% KJO_4 ¹⁾	Mol-% KJO_4	Erhitzungs- zeit ²⁾	Sättigungs- temp. in °C
0,50	0,12	1	248
0,58	0,14	5	260
0,59	0,14	6	266
0,66	0,16	15	289
0,74	0,18	6	267
0,77	0,18	8	261
0,80	0,20	35	299
0,99	0,24	4	280
1,14	0,28	6	292
1,17	0,29	35	307
1,27	0,31	8	305
1,51	0,37	4	317

¹⁾ Die zweite Stelle nach dem Komma ist unsicher.

²⁾ Die Temperatur blieb während der angegebenen Zeit 5 - 10 °C unterhalb der Sättigungstemperatur.

Nach Restanalysen nach Schreinemakers (Lit. 23) von E. Mack (Lit. 2) soll im System J_2O_7 - KOH - H_2O bei 200 - 300 °C und 234 Torr Wasserdampfpartialdruck die Verbindung K_3JO_5 als Bodenkörper vorliegen. Um Vergleichsmöglichkeiten mit den Versuchen von Mack zu schaffen, wurde die Löslichkeit von KJO_4 in KOH auch bei 234 Torr Wasserdampfdruck in Stickstoff bestimmt. Es ergibt sich eine Kurve, die mit der bei 55 Torr Wasserdampfdruck erhaltenen Kurve identisch ist. Sie ist zusammen mit dieser in Abbildung 10 eingezeichnet. Da bei 234 Torr Wasserdampfpartialdruck auch bei hö-

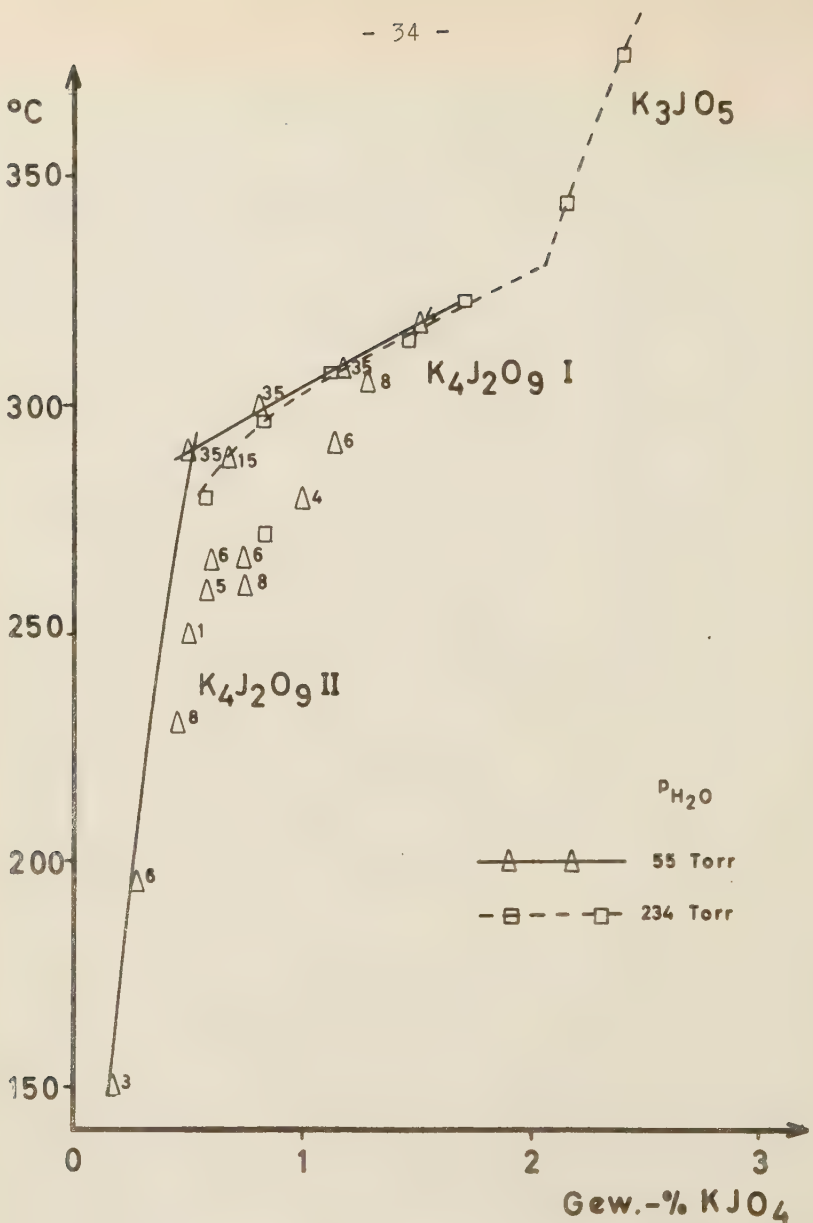


Abb. 10 : Löslichkeit von KJO_4 in KOH -Schmelzen
 (Die den Meßpunkten beigegefügt Zahlen geben die Zeit in Stunden an, während der die Temperatur 5 - 10 $^{\circ}C$ unterhalb der Sättigungstemperatur blieb)

heren Temperaturen und demgemäß auch bei höheren Perjodat-Konzentrationen gemessen werden konnte, ergab sich, daß ab etwa 330 °C ein neuer Bodenkörper auftritt, der im Gegensatz zum bisherigen nicht mehr polarisiert (vgl. Tabelle 14 und Abbildung 10).

Tabelle 14

Löslichkeitsgleichgewichte im System J_2O_7 - KOH - H_2O

Bedingungen: $p_{N_2} = 496$ Torr		
$p_{H_2O} = 234$ Torr		
Gewichts-% KJO_4	Mol-% KJO_4	Sättigungs- temp. in °C
0,45	0,11	150
0,57	0,13	280
0,81	0,20	297
0,83	0,20	272
1,15	0,28	308
1,46	0,36	315
1,67	0,41	323
2,15	0,53	343
2,37	0,59	375
2,76	0,69	370

β) Die Löslichkeit von $K_4J_2O_9$ und K_3JO_5 in KOH-Schmelzen.

Um zu beweisen, daß in obigen Versuchen ein neuer Bodenkörper entsteht, der bei diesen Bedingungen im System J_2O_7 - KOH - H_2O immer vorliegt, wurden nach Literaturangaben (Lit. 24 und 25) die Substanzen $K_4J_2O_9$ (Dimesoperjodat) und K_3JO_5 (Pentaoxoperjodat) dargestellt und deren Löslichkeitskurven in Kaliumhydroxid unter 55 Torr Wasserdampfpartialdruck in Stickstoff be-

stimmt (Tabelle 15 und 16).

Tabelle 15

Löslichkeit von $K_4J_2O_9$ im System $J_2O_7 - KOH - H_2O$

Bedingungen: $p_{N_2} = 675$ Torr $p_{H_2O} = 55$ Torr			
Gewichts-% $K_4J_2O_9$	Mol-% ¹⁾ $K_4J_2O_9$	Erhitzungs- zeit in h	Sättigungs- temp. in °C
0,44	0,08	4	275
0,77	0,16	6	300
0,88	0,18	4	295
1,38	0,28	4	310
1,77	0,36	4	315

¹⁾ bezogen auf $1/2$ Mol $K_4J_2O_9$

Tabelle 16

Löslichkeit von K_3JO_5 im System $J_2O_7 - KOH - H_2O$

Bedingungen: $p_{N_2} = 675$ Torr $p_{H_2O} = 55$ Torr			
Gewichts-% K_3JO_5	Mol-% K_3JO_5	Erhitzungs- zeit in h	Sättigungs- temp. in °C
0,09	0,02	5	135
0,53	0,09	8	210
0,67	0,12	8	275
1,19	0,20	8	310
1,47	0,25	8	306

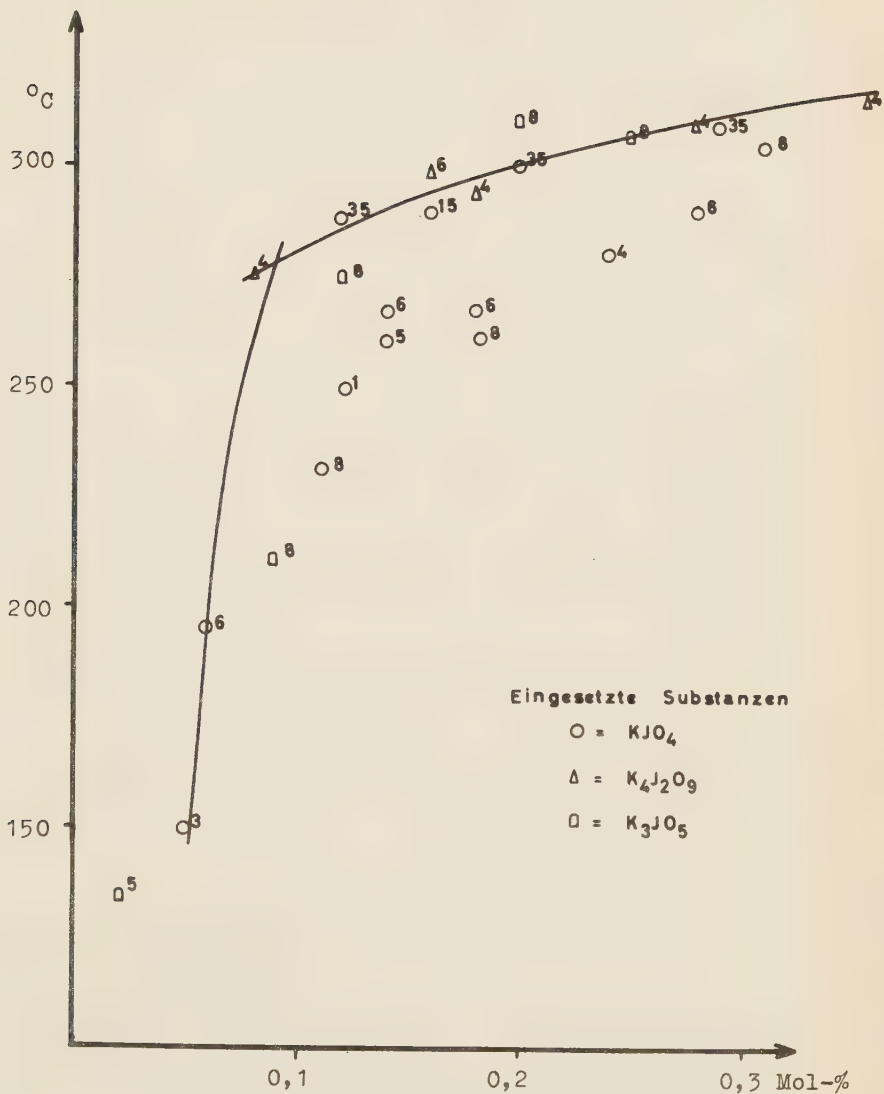


Abb. 11 : Löslichkeitsgleichgewichte im System $\text{J}_2\text{O}_7 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ (die den Meßpunkten beigegefügt Zahlen geben die Zeit in Stunden an, während der die Temperatur 5 - 10 °C unterhalb der Sättigungstemperatur blieb)

In Abbildung 11 wurden die Löslichkeiten der Tabellen 13 bis 16 - umgerechnet auf Mol-% (bezogen auf 1 g-atom Jod) - eingetragen. Es zeigt sich, daß bei genügend langer Gleichgewichtseinstellung die Löslichkeit von KJO_4 , $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ und K_3JO_5 in KOH im Temperaturbereich von 290°C bis 330°C durch einen Kurvenzug beschrieben werden kann, das heißt aber, daß die genannten Verbindungen in KOH nach genügend langer Zeit in denselben Bodenkörper übergehen.

g) Deutung der Ergebnisse.

Man kann die erhaltenen Löslichkeitskurven (Abbildung 10 und 11) folgendermaßen deuten: Im Temperaturbereich von 280°C bis 300°C bildet sich aus KJO_4 und KOH die Verbindung $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$, die mehr Alkalioxid gebunden enthält ($\text{K}_2\text{O} : \text{J}_2\text{O}_7 = 2 : 1$) als KJO_4 . Die Löslichkeit von $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ ist sehr stark von der Temperatur abhängig. Immerhin erreicht die Sättigungstemperatur bei 2,1 Gew.-% KJO_4 330°C . Dies ist aber die Temperatur, bei der $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ weiteres Alkalioxid bindet und in K_3JO_5 ($\text{K}_2\text{O} : \text{J}_2\text{O}_7 = 3 : 1$) übergeht. Im Gegensatz zu E. Mack (Lit. 2) ist dann K_3JO_5 unterhalb 330°C nicht mehr stabil.

f) Die Löslichkeit von NaJO_4 in NaOH-Schmelzen.

Die Löslichkeit von Perjodat in NaOH ist sehr gering. Bei 515°C und 55 Torr Wasserdampfpartialdruck lösen sich weniger als 0,3 mg NaJO_4 in 1 g NaOH ($<0,03$ Gewichts-%). Wie aus den in Abschnitt 3d angeführten Pulveraufnahmen hervorgeht, liegt Na_5JO_6 als Bodenkörper vor.

2. Reaktionen der Alkalijodide, -jodate und -perjodate in Alkalihydroxidschmelzen.

a) Die Oxydation von KJ in KOH-Schmelzen durch Sauerstoff.

Kaliumjodid kann in KOH durch Sauerstoff zu KJO_3 und KJO_4 oxydiert werden. Nach F. A. Henglein und L. Teichmann (Lit. 21) sollen in einer Mischung aus KJ und KOH im Gewichtsverhältnis 3 : 1 nach 3 Stunden bei 300 °C in Sauerstoff 9,7 % KJO_3 und 19,3 % KJO_4 entstehen. In eigenen Versuchen wurde nach 2 Stunden in Sauerstoff mit 15 Torr Wasserdampfpartialdruck, wie Tabelle 17 zeigt, bedeutend weniger KJO_3 und kein KJO_4 gefunden. Immerhin konnte die Oxydation zu KJO_3 die Löslichkeit von KJ in KOH-Schmelzen beeinflussen, so daß die auf Seite 25 angegebenen Messungen in Stickstoff durchgeführt werden mußten.

Tabelle 17

Verhalten von KJ in KOH in Sauerstoff von 1 Atm

Bedingungen: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 15$ Torr				
Versuchsdauer: 2 Stunden; Goldtiegel				
eingesetzte Menge		Temp. °C	Analyse	
KJ mg	KOH g		Gew.-% KJO_3	JO_4^-
472,5	2,855	250	0,03	-
207,2	1,701	300	0,2	-

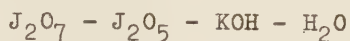
b) Die Disproportionierung von KJO_3 in KOH-Schmelzen.

Bereits die Versuche zur Bestimmung der Löslichkeit von KJO_3 in KOH-Schmelzen ergaben, daß KJO_3 in Kaliumhydroxidschmelzen zur Disproportionierung neigt. Es stellte sich heraus, daß Perjodat in KOH sehr schwer löslich ist. Bereits geringe Mengen von Perjodat stören daher bei der Bestimmung der Sättigungstemperatur von KJO_3 , so daß die Löslichkeit nicht ermittelt werden kann. Aber auch unterhalb der Disproportionierungstemperatur stößt die Messung auf Schwierigkeiten, da sich bei 100 - 200 °C die zugesetzten KJO_3 -Proben nur sehr langsam, d. h. innerhalb 8 bis 10 Stunden auflösen. Es wurde daher versucht, die Substanz durch kurzfristiges Erhitzen (1/4 - 1/2 h) über die Disproportionierungstemperatur schneller zu lösen, in der Annahme, daß während dieser kurzen Zeit kaum Perjodat gebildet wird. Wie aber Tabelle 18 und Abbildung 12 zeigen, ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit der Sättigungstemperatur von der Lösungstemperatur. Das heißt aber, daß bei sämtlichen Versuchen bereits Perjodat gebildet worden ist und zwar umso mehr, je höher die Lösungstemperatur war. Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß KJO_3 in KOH bei 55 Torr Wasserdampfpartialdruck bis 190 °C noch nicht disproportioniert und daß die Disproportionierung nur bei kurzfristiger Erhitzung bis auf 200 °C noch nicht merklich wird.

Um näheren Aufschluß über den Verlauf der Disproportionierung zu bekommen, wurde in weiteren Versuchsreihen ihre Abhängigkeit von der Zeit, vom Wasserdampfdruck über der Schmelze und von der Temperatur untersucht. Die Versuche wurden in der gleichen Apparatur wie für die Löslichkeitsbestimmungen in einem geschlossenen Goldtiegel durchgeführt. Die

Tabelle 18

Löslichkeitsgleichgewichte im System



Bedingungen: $p_{\text{N}_2} = 675 \text{ Torr}$

$p_{\text{H}_2\text{O}} = 55 \text{ Torr}$

zugegebene Gewichts-% KJO_3	Sättigungs- temperatur $^{\circ}\text{C}$	1/2 h vor- erhitzt auf $^{\circ}\text{C}$
11,0	155	250
11,0	173	280
11,1	176	280
11,3	178	280
11,4	167	250
11,6	165	280
11,6	184	280
12,0	192	280
12,7	180	240
12,8	203	280
12,9	174	230
13,2	199	270
13,9	185	230
13,9	180	220
14,3	219	280
15,0	213	250
15,2	229	285
15,2	205	
16,5	235	
16,8	245	
18,0	235	250

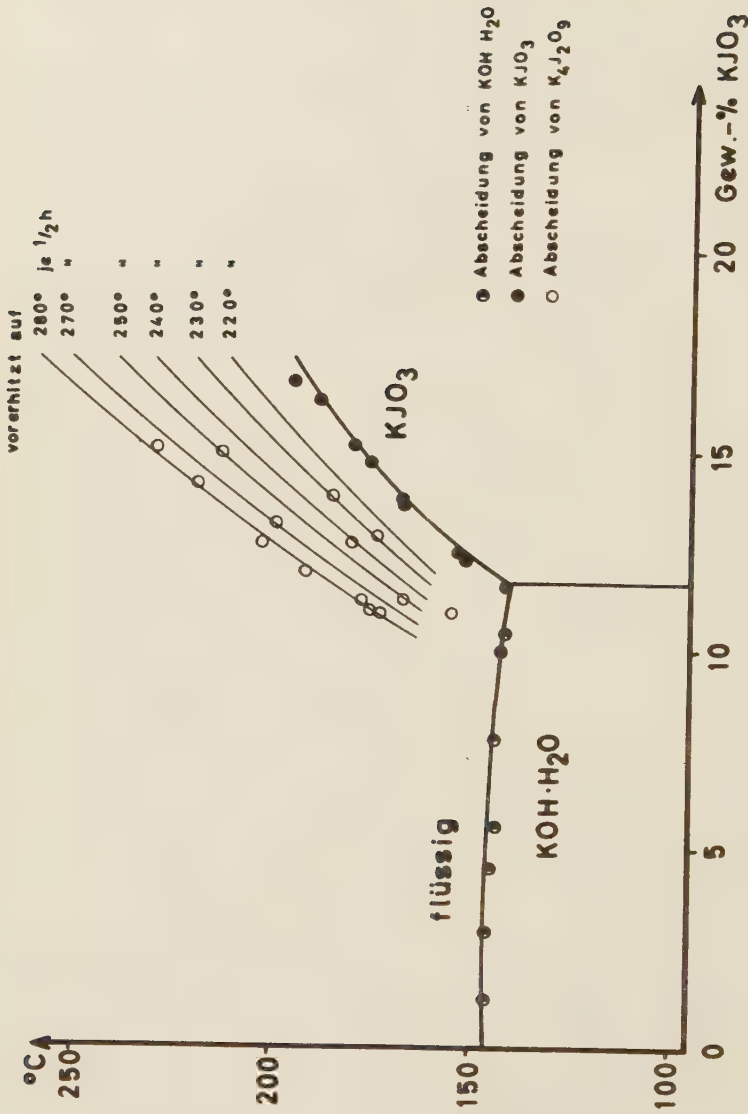


Abb. 12 : Disproportionierung von KJO₃ in KOH-Schmelzen unter Stickstoff ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 55 \text{ Torr}$)

Schmelze enthielt jeweils etwa 6 Gew.-% KJO_3 , so daß zu Beginn des Versuches kein Bodenkörper vorlag. Die den Tiegel umgebende Atmosphäre bestand aus Stickstoff, da Jodat in KOH-Schmelzen durch Sauerstoff zu Perjodat oxydiert wird (Lit. 21). Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze in Wasser gelöst und nach dem unten beschriebenen Verfahren Jodat und Perjodat nebeneinander bestimmt. Bei keinem der Versuche konnte Peroxid nachgewiesen werden.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 19 eingetragen. In Abbildung 13 ist der Anteil des disproportionierten KJO_3 gegen die Versuchsdauer aufgetragen. Der Anteil an disproportioniertem Kaliumjodat wird innerhalb von 15 Stunden nicht konstant, d. h. es ist nach 15 Stunden noch kein Disproportionierungsgleichgewicht erreicht. Nach dieser Zeit war noch kein Bodenkörper aufgetreten. Die Löslichkeit von KJO_4 bei 280°C beträgt etwa 1 Gewichts-%; diese Konzentration wurde bei 280°C und 15 Stunden annähernd erreicht. Wegen der Schwerlöslichkeit von KJO_4 war es auch nicht sinnvoll, die vollständige Einstellung des Disproportionierungsgleichgewichtes von der Gegenseite zu versuchen. Das Disproportionierungsgleichgewicht sollte vom Wasserdampfpartialdruck über der Schmelze unabhängig sein, da Wasser oder OH^- -Ionen an der Disproportionierungsgleichung



nicht beteiligt sind. Es wurde aber eine schwache Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserdampfpartialdruck gefunden wie Abbildung 14 zeigt. Die Temperaturabhängigkeit des in 4 Stunden eingetretenen Umsatzes von KJO_3 in KOH-Schmelzen ist in Abbildung 15 aufgezeichnet. Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Disproportionierung zu.

Bei allen in Tabelle 19 angeführten Versuchen trat kein

Tabelle 19

Disproportionierung von KJO_3 in KOH-Schmelzen

KJO_3 mg	KOH g	Temp. °C	pH_2O Torr	Zeit h	KJO_4 gef. mg	entspr. KJO_3 mg	KJO_3 disprop. %
111,3	2,169	250	55	4	3,4	4,2	3,8
118,4	1,894	250	15	9	10,6	13,1	11,0
123,2	1,996	250	15	9	11,4	14,1	11,4
127,8	2,082	250	55	9	10,8	13,4	10,5
124,0	1,961	250	55	15	10,1	12,5	10,1
127,2	1,967	250	150	9	9,8	12,1	9,5
127,4	2,179	250	150	9	10,9	13,6	10,6
64,4	2,038	280	55	4	8,0	10,0	15,5
122,2	2,082	280	55	10	18,3	22,7	18,6
123,6	2,140	280	55	15	25,2	31,2	25,2
121,2	1,880	280	150	9	15,2	18,8	15,5
126,0	1,793	280	234	9	11,0	13,6	10,8
124,3	1,967	320	55	4	39,7	49,2	39,5
128,4	1,938	330	55	4	45,5	56,4	44,0
125,3	2,053	330	55	4	45,9	57,0	45,5
122,1	1,938	330	150	4	40,4	50,1	41,1
126,9	1,897	330	234	4	40,4	50,1	39,4
119,4	2,140	380	55	4	87,0	108,0	90,5
120,1	2,024	380	150	4	82,5	102,3	85,3
122,2	1,909	380	234	4	78,9	98,2	80,4

Bodenkörper auf; die Schmelze blieb immer homogen und war somit in Bezug auf KJO_4 oder dessen Umwandlungsprodukt (vgl. Seite 32 - 38) wahrscheinlich übersättigt. Daß hier im Gegensatz zu den Löslichkeitsuntersuchungen kein Bodenkörper ausfällt, dürfte an der unterschiedlichen Versuchsführung liegen. Während

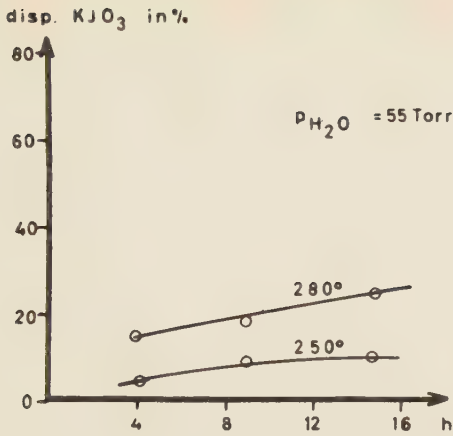


Abb. 13 : Zeitabhängigkeit der Disproportionierung von KJO_3 in KOH-Schmelzen

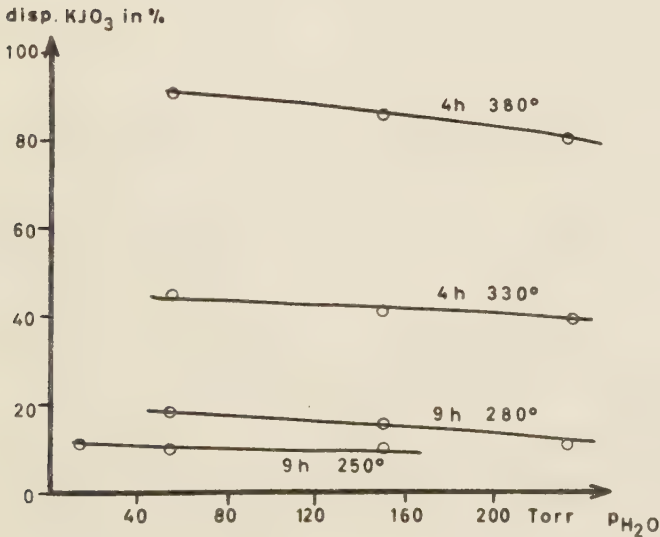


Abb. 14 : Abhängigkeit der Disproportionierungsgeschwindigkeit von KJO_3 in KOH-Schmelzen vom Wasserdampfpartialdruck

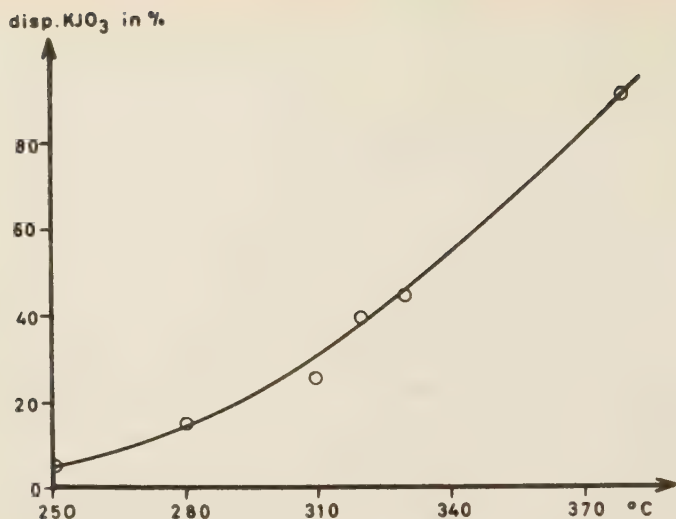


Abb. 15 : Temperaturabhängigkeit der Disproportionierung von KJO_3 in KOH -Schmelzen
($p_{\text{H}_2\text{O}} = 55$ Torr, Versuchsdauer = 4 h)

zur Bestimmung der Löslichkeit durch Abkühlen der Schmelze bis zum Erstarrungspunkt der Bodenkörper zum Auskristallisieren gezwungen wurde, blieb bei diesen Versuchen die Temperatur immer konstant. Nachdem $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ und K_3JO_5 sehr schwer löslich sind, scheint es möglich, daß hier KJO_4 in der Schmelze gelöst bleibt.

c) Die Disproportionierung von NaJO_3 in NaOH -Schmelzen.

Die Disproportionierung von NaJO_3 in NaOH -Schmelzen wird durch die Schwerlöslichkeit des entstehenden Natriumperjodats begünstigt. Tabelle 20 zeigt, daß oberhalb 380°C schon nach 4 Stunden eine fast vollständige Disproportionierung eingetreten ist.

Tabelle 20

Disproportionierung von NaJO_3 in NaOH -Schmelzen

NaJO_3 mg	NaOH g	Temp. °C	PH_2O Torr	Zeit h	NaJO_4 gef. mg	entspr. NaJO_3 mg	NaJO_3 disprop. %
120,8	2,763	330	55	4	82,0	101,0	82,3
44,7	2,396	350	0	4	32,0	39,5	88,5
54,5	2,381	350	234	4	38,3	47,2	86,8
50,9	2,746	380	55	4	42,6	51,4	100

d) Die Zersetzung von Kaliumperjodat in KOH -Schmelzen.

In dem untersuchten Temperaturbereich von 100 - 350 °C wurde keine Zersetzung des Perjodats in Kaliumhydroxidschmelzen beobachtet. Erst wenn man die Schmelzen mehrere Stunden bei 400 °C hält, ist Jodid nachweisbar.

3. Röntgenographische Untersuchungen zur Ermittlung der Bodenkörper.

Zur Ermittlung der Bodenkörper in Alkalihydroxidschmelzen wurden Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer angefertigt. Zur Verfügung stand ein Feinstruktur-Röntgengerät (Müller Mikro 81) und eine Feinstruktur-Röntgenröhre (Müller MC 50/Cr) mit einer Chromantikathode. Zur Absorption der $\text{Cr K}\beta$ -Strahlung diente ein Vanadiumfilter. Die Betriebsspannung war 27 kV oder 35 kV, die Aufnahmezeit betrug 4 - 6 Stunden. Es handelte sich durchwegs um extrem feuchtigkeitsempfindliche Substanzen oder Schmelzen. Die Aufnahmen mußten daher unter Feuchtigkeitsausschluß in Röhrchen aus Lindemannglas durchgeführt werden. Da die Aufnahmen bei Zimmertemperatur nach dem Abkühlen der Schmelzen gemacht wurden, muß vor-

ausgesetzt werden, daß während des Abkühlens keine Umwandlung stattgefunden hat.

a) Der Bodenkörper im System $KJ - KOH - H_2O$.

Die Löslichkeitskurve von KJ in KOH (vgl. Seite 27) verläuft zunächst sehr flach und strebt erst ab 50 Gewichts-% mit steigender KJ -Konzentration auf den Schmelzpunkt des reinen Kaliumjodids zu. Da man auf Grund der Löslichkeitskurve vermuten konnte, daß eine Verbindung $KJ \cdot 6 KOH$ (entsprechend 33,03 Gew.-% KJ) vorlag, wurde eine Schmelze von annähernd dieser Zusammensetzung (36,6 Gew.-% KJ) 3 Stunden auf $240^\circ C$ in Stickstoff mit 15 Torr Wasserdampfpartialdruck gehalten. Nach dem Abkühlen traten außer den Linien von KOH und KJ keine sonstigen Linien im Pulverdiagramm auf.

b) Der Bodenkörper im System $J_2O_5 - KOH - H_2O$.

Eine Schmelze von 70 Gew.-% KJO_3 und 30 Gew.-% KOH (Molverhältnis 1 : 2) wurde 25 Stunden in Stickstoff mit 55 Torr Wasserdampfpartialdruck auf $240^\circ C$ erhitzt. Die Pulveraufnahme dieser Schmelze zeigt nach dem Erkalten die in Abbildung 17 Diagramm H angegebenen Linien. Durch Vergleich mit den Diagrammen A und C (Abbildung 16) der reinen Stoffe erkennt man, daß nur KJO_3 und KOH vorliegen. Beim Auswaschen der Schmelze mit Methanol bleibt nur KJO_3 zurück. Diagramm I beweist dies. Die Linien des dabei entstandenen Perjodats brauchen in dem Diagramm nicht aufzutreten, da die Perjodatkonzentration noch unterhalb der Nachweisgrenze des röntgenographischen Verfahrens lag.

Um auch Aufschluß über die Natur des bei der Disproportionierung entstandenen Perjodats zu erhalten, wurde in einer Apparatur für "hängende Schmelzen" eine KOH -Schmelze mit etwa 12 - 15 Gewichts-% KJO_3 unter 55 Torr Wasserdampfpartialdruck in Stickstoff

eingehängt. Bei 250 °C bildete sich bald soviel Bodenkörper, daß die Schmelze undurchsichtig wurde. Bei dem Bodenkörper mußte es sich um Perjodat handeln, da KJO_3 unter diesen Bedingungen löslich ist (vgl. Seite 30). Ließ man nun durch Drosselung des Gasstromes die Schmelze unten aus dem Tubus heraustreten, so sammelten sich die schweren Perjodatkristalle an der Unterseite des Tubus an, während KJO_3 über die ganze Schmelze verteilt blieb. Nach dem Erstarren der Schmelze ließ sich der aus dem Tubus herausragende Anteil, in dem das Perjodat angereichert war, bequem im Stickstoffkasten abfräsen. Eine Pulveraufnahme eines derartig gewonnenen Präparats liegt in Diagramm K (Abbildung 17) vor. Außer bekannten KOH- und KJO_3 -Interferenzen treten neue Linien auf, die sich der Verbindung $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ zuordnen lassen.

c) Der Bodenkörper im System J_2O_7 - KOH - H_2O .

Zum Vergleich mit den Diagrammen der Schmelzen wurden zunächst die Verbindungen $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ und K_3JO_5 dargestellt und Pulveraufnahmen davon angefertigt.

Tetrakaliumdiperjodat, $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$, erhält man nach Literaturangaben (Lit. 24) durch Entwässern von $\text{K}_2\text{HJO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bei 120 °C (Abbildung 16, Diagramm E). Da Pulveraufnahmen von K_2HJO_5 ebenfalls erwünscht waren, wurde versucht, die Entwässerung bei K_2HJO_5 aufzuhalten. Dies gelang nicht; bereits über CaCl_2 oder 69%-iger Schwefelsäure wird bei Raumtemperatur alles Wasser entzogen und es entsteht $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ als Endprodukt. Nach Behandeln von $\text{K}_2\text{HJO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit Methanol entstand eine Substanz mit einem Jodgehalt von 44,9 % J, während man für K_2HJO_5 44,3 % J errechnet. Das Pulverdiagramm dieser Substanz ist jedoch mit dem von $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ identisch. Es stellte sich heraus, daß $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ noch ein weiteres Pulverdiagramm (Diagramm F) liefert. Zunächst wurde vermutet, daß K_2HJO_5 vorliegt, aber die Proben zeigten alle den für $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ zu erwartenden Jodgehalt (gef. : 45,9 % J; 46,0 % J; ber. : 45,8 % J für $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$)

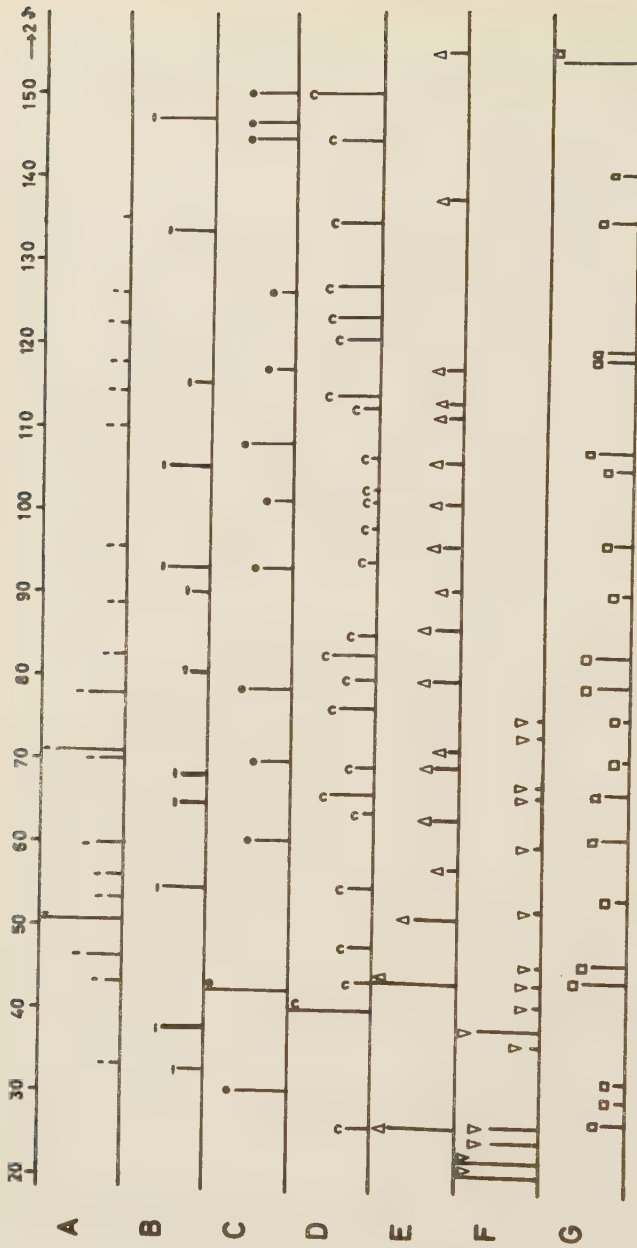


Abb. 16 : Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer, Vergleichssubstanzen
(Erläuterungen auf Seite 52)

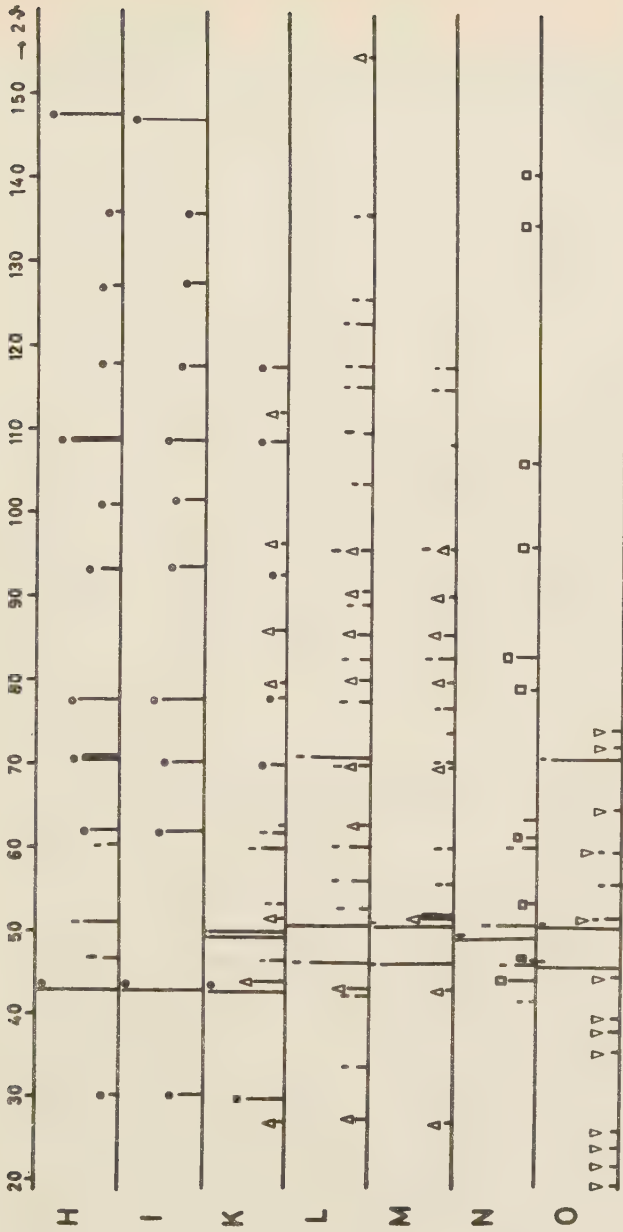


Abb. 17 : Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer von Schmelzen
(Erläuterungen auf Seite 52)

Erläuterungen zu den in Abbildung 16 und 17 aufgeführten
Pulverdiagrammen:

A = KOH

B = KJ

C = KJO_3

D = KJO_4

E = $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ I

F = $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ II

G = K_3JO_5

H = Schmelze KJO_3 - KOH (25 h, 240°C , $p_{\text{H}_2\text{O}} = 55$ Torr)

I = Schmelze H mit Methanol behandelt

K = Schmelze KJO_3 - KOH (5 h, 250°C , $p_{\text{H}_2\text{O}} = 55$ Torr)

L = Schmelze KJO_4 - KOH (7 h, 270°C , $p_{\text{H}_2\text{O}} = 55$ Torr)

M = Schmelze KJO_4 - KOH (15 h, 280°C , $p_{\text{H}_2\text{O}} = 234$ Torr)

N = Schmelze KJO_4 - KOH (4 h, 380°C , $p_{\text{H}_2\text{O}} = 55$ Torr)

O = Schmelze KJG_4 - KOH (96 h, 180°C , $p_{\text{H}_2\text{O}} = 55$ Torr)

sowie die für $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ charakteristische IR-Bande bei 792 cm^{-1} . Es muß demnach eine weitere, bisher unbekannte Modifikation ($\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ II) von $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ vorliegen.

Pentaoxoperjodat, K_3JO_5 , entsteht nach Huppert (Lit 25) durch Pulverreaktion aus äquivalenten Mengen KJO_4 und KOH bei $160 - 250^\circ\text{C}$. Das Röntgendiagramm (G) der nach diesem Verfahren dargestellten Substanz stimmt mit dem von Huppert angegebenen Goniometerdiagramm überein. Auch durch Erhitzen von K_2O und KJO_4 im Molverhältnis 1 : 1 auf 200°C im Sauerstoffstrom entsteht K_3JO_5 , wie durch Pulveraufnahmen nachgewiesen wurde.

Zur Bestimmung der Bodenkörper wurden die Schmelzen meist im Gewichtsverhältnis KJO_4 : KOH = 1 : 2, das heißt im Molverhältnis 1 : 10, angesetzt, da bei allzu verdünnten Schmelzen die Linien des Bodenkörpers

von denen des Kaliumhydroxids überdeckt werden. In Abbildung 17 sind die 2θ -Werte der Röntgendiagramme aufgetragen. Es zeigt sich, daß bei 270°C $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ I und bei 380°C K_3JO_5 als Bodenkörper vorliegen (Diagramme L - N). Dies muß auch auf Grund der Löslichkeitskurve der Fall sein. Im Temperaturbereich von $150 - 230^{\circ}\text{C}$ scheint die weniger stabile Modifikation $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ II aufzutreten, wie Diagramm O zeigt. K_2HJO_5 kann nicht vorliegen, da keine weiteren Linien gefunden wurden.

d) Der Bodenkörper im System $\text{J}_2\text{O}_7 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$.

Beim Lösen einer Perjodat enthaltenden Natriumhydroxidschmelze in Wasser bleibt stets ein schwerlöslicher Rückstand, der auf Grund der Analyse und des IR-Spektrums (Lit. 24) als $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$ identifiziert werden konnte. Dies deutete zusammen mit den Angaben von E. Zintl und W. Morawietz (Lit. 26) auf das Vorliegen von Na_5JO_6 als Bodenkörper im System $\text{J}_2\text{O}_7 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ hin. Durch Pulveraufnahmen wurde die Identität des Bodenkörpers in der Natriumhydroxidschmelze mit Na_5JO_6 bewiesen.

4. Analytische Verfahren.

Zum Nachweis von Perjodat neben Jodat sind in der Literatur nur wenige Reaktionen angegeben. H. H. Willard u. J. J. Thomsen (Lit. 27) weisen JO_4^- als $\text{Bi}(\text{JO}_4)_3$ nach, das aus salpetersaurer Lösung als gut filtrierbarer weißer Niederschlag ausfällt. Vorhandenes JO_3^- wird zuvor als $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ entfernt. Da jedoch bei den vorliegenden Proben neben JO_4^- und JO_3^- meist auch J^- anwesend ist, führt das Ansäuern immer zu einer Jodabscheidung. Als geeignet erwies sich eine von A. Berka (Lit. 28) angegebene Reaktion: Perjodat reagiert in neutraler Lösung mit Luminol

und Wasserstoffperoxid unter Ausbildung einer gut sichtbaren violetten Lumineszenz, während Jodat und Jodid keinen Einfluß auf die Reaktion haben. Auch mit Tetraphenylarsoniumchlorid kann Perjodat nachgewiesen werden (Lit. 29). Jodat stört zwar, aber durch Zugabe von Hydrogencarbonat kann die Störung beseitigt werden. Die Reaktion ist nicht empfindlich genug und wurde daher nicht angewandt.

Zur quantitativen Bestimmung von JO_4^- neben JO_3^- muß man einen pH-Wert einstellen, bei dem JO_4^- mit Jodid reagiert, JO_3^- aber noch nicht. Dies ist bei pH 7,7 der Fall. Da es sich hier immer um alkalische Lösungen handelte, wurde zunächst die Säuremenge bestimmt, die zur Neutralisation der Probe notwendig war. Darauf gab man die bestimmte Säuremenge zu einem Puffergemisch von pH 7,7 (10 ml Puffer I: 11,49 g/l $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 30 ml Pufferlösung II: 89,54 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), das dann der alkalischen Lösung einer zweiten Probe zugesetzt wurde. Auf diese Weise kann eine Jodabscheidung aus vorhandenem Jodid und Jodat durch lokale Acidität verhindert werden. Man gibt KJ im Überschuß zu und titriert mit 0,01 n arseniger Säure. Nach Erreichen des Endpunktes kann JO_3^- in derselben Probe auf die übliche Weise durch Ansäuern, Abstumpfen mit NaHCO_3 und Titrieren mit arseniger Säure bestimmt werden.

IV. Das Verhalten von Alkalibromat in Alkalihydroxidschmelzen.

1. Die Löslichkeit und Zersetzung von Alkalibromat in Alkalihydroxidschmelzen.

Die Löslichkeit von KBr und KBrO_3 in KOH -Schmelzen wurde bereits von F. Brändl (Lit. 3) untersucht. Es konnte bestätigt werden, daß im System $\text{KBrO}_3 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ von 240°C ab eine von Sauerstoff herrührende Gasentwicklung einsetzt, während dies bei der Zersetzung von KClO_3 oder KClO_4 im ganzen Temperaturbereich nicht zu beobachten ist. Die gleichzeitig auftretende Gelbfärbung kann aber nicht nur durch Korrosionsprodukte des Goldes hervorgerufen werden, da sie auch im Teflontiegel auftritt. Es entstehen vielmehr bei der Zersetzung von KBrO_3 in KOH -Schmelzen auch Peroxide, die die Schmelze gelb färben. Mit dem Vorliegen von Peroxid erklärt sich auch die starke Tiegelkorrosion und die Gasentwicklung beim Auflösen der Schmelze in Wasser.

2. Die Gasentwicklung in der Schmelze.

a) Die Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck.

Tabelle 21 zeigt, daß die Temperatur, bei der die Gasentwicklung in KOH -Schmelzen mit etwa 20 Gew. - % KBrO_3 einsetzt, mit steigendem Wasserdampfdruck höher wird. Dabei konnten jedoch bereits vor dem Einsetzen der Gasentwicklung in der Schmelze an entnommenen Proben mit Titanylsulfat

Tabelle 21

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ Torr	beginnende Gas- entwicklung in KOH-Schmelzen ab
15	240 °C
150	260 °C
234	275 °C
> 400	285 °C

Peroxide nachge-
wiesen werden.

Hält man die Schmelzen längere Zeit 10 - 20° unterhalb der Temperatur, bei der die Gasentwicklung festgestellt wurde, so beobachtet man hier ebenfalls eine schwache Gasentwicklung.

Versuche in wasser-

freien KOH-Schmelzen sind nicht möglich, da wasserfreies KOH unterhalb 416 °C fest ist. Fügt man zu wasserfreiem KOH - NaOH - Eutektikum KBrO_3 hinzu, so tritt bei 230 - 240 °C Gasentwicklung auf.

b) Die Abhängigkeit vom Kation.

Im System NaOH - H_2O muß man NaNO_3 zusetzen und bei hohen Wasserdampfdrücken arbeiten, wenn man im gewünschten Temperaturbereich eine flüssige Phase erhalten will (Lit. 30). Bei Zugabe von NaBrO_3 wird auch hier die Gasentwicklung in der Schmelze ab 230 °C gefunden. Ist der Wasserdampfdruck so hoch (730 Torr), daß NaOH im gesamten Temperaturbereich flüssig bleibt, so tritt nach Zusatz von NaBrO_3 ab 240 °C ebenfalls Gasentwicklung ein. Im Vergleich zu KOH-Schmelzen ist die Temperatur der beginnenden Zersetzung von NaBrO_3 in NaOH-Schmelzen bei hohen Wasserdampfdrücken um etwa 50 °C niedriger.

c) Die Abhängigkeit von der OH^- -Konzentration.

In reinem geschmolzenen KNO_3 oder NaNO_3 in trockenem Stickstoff tritt auf Zusatz von KBrO_3 oder NaBrO_3 erst

ab 380 °C eine sichtbare Gasentwicklung auf. Diese zeigt sich hier im Gegensatz zu den anderen Schmelzen in kaum sichtbaren, winzigen Gasbläschen. Bereits bei 340 °C, direkt über dem Schmelzpunkt von KNO_3 und NaNO_3 entsteht freies Brom. Dies konnte sehr empfindlich durch Eosinbildung an Filterpapierstreifen nachgewiesen werden, die mit Fluoresceinlösung getränkt waren. Setzt man einer NaNO_3 -Schmelze zuvor etwa 10 - 20 Gew.-% NaOH zu, so tritt nach Zugabe von NaBrO_3 bei 280 °C, dem Schmelzpunkt der Mischung Gasentwicklung ein; Peroxid ist dabei nicht nachweisbar. In KNO_3 -Schmelzen mit 10 - 20 Gew.-% KOH tritt bei 320 °C unmittelbar beim Schmelzen des Gemisches Gasentwicklung ein, gleichzeitig können Peroxide nachgewiesen werden.

d) Die Abhängigkeit von der Alkalität der Schmelze.

Die Untersuchungen wurden einerseits auf saure Schmelzen, andererseits auf Nitratschmelzen unter Zusatz von K_2O ausgedehnt. Im eutektischen Gemisch von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und NaNO_3 (Fp. 230 °C) (Lit. 31) in trockenem Stickstoff zersetzt sich NaBrO_3 ab 240 °C unter Entwicklung von Bromdämpfen. Setzt man von vornherein noch KBr zu, so entsteht bereits ab 200 °C freies Brom. KBr allein reagiert in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 -Schmelzen jedoch erst ab 370 °C unter Bromentwicklung. In $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 -Schmelzen (Fp. 135 °C) (Lit. 31) zersetzt sich NaBrO_3 bereits ab 170 °C unter Br_2 -Bildung. Enthält die Schmelze nur KBr , so entsteht ebenfalls schon ab 170 °C freies Brom.

K_2O mußte in einer Nitratschmelze von 50 : 50 Mol-% KNO_3 : NaNO_3 (Lit. 31) unter Sauerstoff zur Reaktion gebracht werden, da K_2O -Schmelzen wegen des hohen Sauerstoffdruckes von K_2O nicht herstellbar sind und reine KNO_3 - bzw. NaNO_3 -Schmelzen im gewünschten Temperaturbereich noch fest sind. Nach Kuhn (Lit. 32) löst

sich K_2O in KNO_3 -Schmelzen bis zu 29 Gew.-% glatt. Es wurde gefunden, daß in den oben genannten KNO_3 - NaNO_3 -Schmelzen bei gleichzeitiger Anwesenheit von KBrO_3 und K_2O bei 220 °C eine stürmische Gasentwicklung eintritt. Ist eine dieser Komponenten bei 220 °C allein in der Schmelze vorhanden, so ist keine Zersetzung zu beobachten.

e) Die Abhängigkeit von Zusätzen.

In $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 -Schmelzen zersetzt sich NaBrO_3 ab 240 °C. Nach Zusätzen von Na_2O oder $(\text{NaPO}_3)_x$ wird bereits unterhalb 200 °C Entwicklung von Brom beobachtet. Setzt man Bromat enthaltenden KNO_3 - oder NaNO_3 -Schmelzen $(\text{NaPO}_3)_x$ zu, so ist direkt oberhalb des Schmelzpunktes im Vergleich zu Schmelzen ohne Zusätze eine gesteigerte Br_2 -Entwicklung zu beobachten. Es war beabsichtigt, die Abhängigkeit der Zersetzung von KBrO_3 von der Alkalität der Schmelze zu untersuchen. Die Alkalität einer Nitratschmelze kann durch Zugabe verschiedener Gemische von $(\text{NaPO}_3)_x$ und Na_3PO_4 eingestellt werden. Nach der für Salzschnmelzen geltenden Beziehung



wirken derartige Gemische als Puffer. Da jedoch bereits in reinen KNO_3 - oder NaNO_3 -Schmelzen sowie nach Zusatz von Na_3PO_4 KBrO_3 unter Bildung von Br_2 zersetzt wird, wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

In Kaliumhydroxidschmelzen unter 15 Torr Wasserdampfdruck zersetzt sich KBrO_3 normalerweise bei 240 °C. Falls KClO_4 (etwa 10 - 20 Gew.-%) anwesend ist, beginnt die Zersetzung aber erst bei 280 °C. Ist K_2O zugegen, so erfolgt die Zersetzung unverändert bei 240 °C.

3. Deutung der Versuchsergebnisse.

Ohne Zweifel wird KOH bei der Zersetzung von KBrO_3 in KO_2 übergeführt, ähnlich wie es im System $\text{KClO}_3 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ beobachtet wurde. Bei der Zersetzung von KBrO_3 in KOH-Schmelzen tritt daneben stets auch Sauerstoffentwicklung ein. Zwar ist auch KO_2 in KOH bei den gegebenen Versuchsbedingungen nicht stabil, soweit man dies aus den bei 410°C durchgeführten Untersuchungen von H. Lux und R. Kuhn (Lit. 20) abschätzen kann. Es wurde aber gefunden, daß sich ein zunächst gebildeter Überschuß an KO_2 nur langsam und nicht unter sichtbarer Gasentwicklung zersetzt.

Bereits E. Mack (Lit. 2) hatte zur Deutung seiner Versuchsergebnisse angenommen, daß KBrO_3 in KOH-Schmelzen der Disproportionierung unterliegt und KBrO_4 gebildet wird. Die Sauerstoffentwicklung in der Schmelze wäre dann als Folge der sehr raschen Zersetzung des gebildeten Perbromats anzusehen. Für diese Annahme spricht, daß die Sauerstoffentwicklung nur bei der Zersetzung der Bromate in Kaliumhydroxidschmelzen auftritt und daß sich KClO_4 in KOH ebenfalls bei niedrigerer Temperatur zu zersetzen beginnt als KClO_3 . Bemerkenswert ist, daß die Gasentwicklung in Gegenwart größerer Mengen KClO_4 erst bei sehr viel höheren Temperaturen einsetzt. Falls hierbei ein Teil von KClO_4 ungelöst bleibt, könnte eine Stabilisierung des gebildeten Perbromats durch Einbau in das Gitter von KClO_4 vorliegen. Diese Stabilisierung kann bei Zugabe von KJO_4 nicht auftreten, weil Perjodat einen anderen Bodenkörper bildet. Nach der Isolierung von KClO_4 aus der Schmelze ließ sich darin kein Brom nachweisen. Wenn bei hohen Wasserdampfdrucken die Gasentwicklung in der Schmelze erst bei höheren Temperaturen eintritt, so darf man daraus schließen, daß hier die Disproportionierung entweder erst bei höherer Temperatur möglich ist oder daß das gebildete KBrO_4 unter

diesen Bedingungen stabil ist. Da die Disproportionierung von KClO_3 oder KJO_3 in KOH nur sehr wenig vom Wasserdampfdruck über der Schmelze abhängig ist, erscheint es möglich, daß KBrO_4 bei hohen Wasserdampfdrucken stabiler ist.

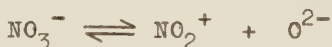
Die Entwicklung von Bromdämpfen in Nitratschmelzen läßt sich durch die saure Reaktion dieser Schmelzen erklären. Entstandenes Br^- reagiert mit BrO_3^- oder BrO_4^- zu elementarem Brom nach der Bruttogleichung



Bei Zugabe von KJO_4 oder $(\text{NaPO}_3)_x$ zu Nitratschmelzen wirken diese als Säuren und begünstigen die Disproportionierung, daher entstehen die Bromdämpfe bereits bei tieferer Temperatur. Die Bildung von Brom bei Abwesenheit von BrO_3^- kann nach der Bruttogleichung



erfolgen. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß hierbei Gleichgewichte der Art



eine Rolle spielen. Aus den Versuchen folgt, daß die saure Reaktion der angewandten Nitratschmelzen in folgender Reihe zunimmt: $\text{KNO}_3 < \text{NaNO}_3 < \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 < \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

4. Versuche zur Darstellung und zum Nachweis von Perbromat.

Es wurde versucht, KBrO_3 und KO_2 in einer Pulverreaktion entweder nach der Gleichung



oder nach der Gleichung



in einem Aluminiumoxidtiegel zur Reaktion zu bringen. Die zunächst gelbe Mischung wird mit steigender Temperatur zunehmend heller und ist bei 200°C rein weiß. Nach dem Abkühlen liegt ein weißes Pulver vor, das im IR-Spektrum und im Pulverdiagramm nur noch die Anwesenheit von KBrO_3 zeigt, während sich analytisch noch geringe Mengen Peroxid nachweisen lassen. Die Substanz ist auffallend hygroskopisch und gibt mit Wasser oder Methanol eine starke Gasentwicklung.

Erhitzt man reines KBrO_3 , so zersetzt es sich bei etwa 350°C in KBr und O_2 . Setzt man 5 - 10 % KOH zu, so schmilzt die Mischung bei etwa 330°C und beginnt gleichzeitig stark zu schäumen. Hält man die Schmelze einige Zeit bei dieser Temperatur oder steigert die Temperatur, so verpufft plötzlich der ganze Tiegelinhalt und zurück bleibt eine feste Substanz. Die Untersuchung zeigt, daß dieser Rückstand nur sehr wenig Peroxid und kein KBrO_3 mehr enthält. Mit Wasser tritt eine heftige Gasentwicklung ein, während mit Methanol nur wenige Gasblasen entstehen. Die Substanz löst sich in allen Lösungsmitteln, in denen KBr löslich ist, unter Gasentwicklung. Im Pulverdiagramm treten außer den Linien von KBr keine neuen Linien auf. Es muß daher in Erwägung gezogen werden, daß der beim Lösen entstehende Sauerstoff nur mechanisch eingeschlossen ist.

Bei den eben angeführten zwei Reaktionen und bei allen Umsetzungen in Kaliumhydroxidschmelzen treten Peroxide (vermutlich KO_2) als Reaktionsprodukt auf. KO_2 reagiert mit Wasser oder Methanol unter Sauerstoffentwicklung und wirkt stark oxydierend. Da KBrO_4 auf Grund der Versuche von E. Mack dieselben Eigenschaften zugesprochen werden müssen, kann anwesendes KO_2 die Anwesenheit von KBrO_4 vortäuschen. Es wurde daher versucht, entstandenes KBrO_4 mit Hilfe von IR-Spektren und Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer in Präparaten nachzuweisen, die

unter Zusatz von KOH gewonnen und mehrmals mit Methanol bei Raumtemperatur behandelt worden waren. Obwohl die Präparate mit Wasser noch stark aufschäumten, traten nur bekannte, identifizierbare Linien auf. E. Mack hat für KBrO_4 eine IR-Bande bei $10,78\mu$ angegeben. Nachdem sich jedoch zeigte, daß KO_2 ebenfalls diese Bande liefert, ist diese Angabe zweifelhaft.

Obwohl weder in den IR-Spektren neue Banden, noch in den Pulveraufnahmen neue Interferenzlinien auftraten, kann man daraus nicht schließen, daß keine neue Verbindung vorliegen kann, da beide Verfahren ziemlich unempfindlich sind. Eine eindeutige analytische Identifizierung ist aber erst möglich, wenn es gelingt, KO_2 quantitativ aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, ohne möglicherweise vorhandenes KBrO_4 zu zerstören.

V. Die Löslichkeit von Telluraten in Kaliumhydroxid-schmelzen.

Die Literatur enthält keine Angaben über die Löslichkeit von Telluraten in KOH-Schmelzen. Zur Durchführung von Restanalysen zur Bestimmung der Bodenkörper im System TeO_3 - KOH - H_2O ist jedoch die Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse wünschenswert.

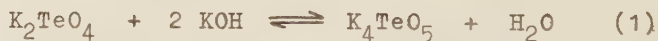
Für die Versuche wurde fein gepulvertes $\alpha\text{-TeO}_3$ verwendet, das in Laugen unter Telluratbildung unzersetzt löslich ist. Die Bestimmung der Kaliumhydroxidmenge erfolgte nach dem Versuch durch Titrieren mit 1/10 n HCl gegen Bromkresolgrün-Methylrot. Da die Tellurate alkalisch reagieren, wird das an TeO_3 gebundene KOH ebenfalls mittitriert und so die ursprünglich vorhandene Menge an KOH erfaßt.

Die Meßwerte der Tabelle 22 sind in Abbildung 18 graphisch aufgetragen. Die Sättigungskurven unter 0 Torr, 55 Torr und 150 Torr Wasserdampfdruck verlaufen ähnlich, jedoch nimmt die Löslichkeit mit sinkenden Wasserdampfdrücken ab. Bei $p_{\text{H}_2\text{O}} = 150$ Torr konnte die Sättigungskurve im Temperaturbereich von 200 - 450 °C aufgenommen werden. Bei $p_{\text{H}_2\text{O}} = 55$ Torr stimmt die Löslichkeit bis 300 °C mit der bei $p_{\text{H}_2\text{O}} = 150$ Torr gefundenen überein. Von 300 °C bis 395 °C bildet KOH bei 55 Torr Wasserdampfdruck eine feste Phase, so daß Löslichkeitsbestimmungen unmöglich sind. Die Löslichkeitskurve bei höherer Temperatur kann man sich als Fortsetzung des unteren Teils vorstellen. Bei wasserfreien Schmelzen sind Messungen erst ab 416 °C möglich. Die Löslichkeit ist hier noch etwas geringer und die Löslichkeitskurve verläuft steiler als in Schmelzen unter Wasserdampfdruck.

Der Bodenkörper fiel immer erst nach langer Kristallisationsverzögerung in feinkörnigen Kristallen aus, an denen keine bestimmte Kristallform festgestellt werden konnte. Nur an den mit ■ bezeichneten Meßpunkten oberhalb 450 °C waren sechseckige Prismen als Bodenkörper zu beobachten. Im polarisierten Licht verhielten sich die Kristalle immer schwach anisotrop.

Die Sättigungskurve unter 0 Torr Wasserdampfdruck bricht bei 450 °C plötzlich ab. Bei höherer Konzentration löst sich der Bodenkörper nach einigen Stunden bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen auf. In Abbildung 18 sind die Meßpunkte eingetragen (ausgefüllte Kreise), die aus verschiedenen Versuchen gewonnen wurden. Aus ihnen ergibt sich eine neue Sättigungskurve. Der Bodenkörper unterscheidet sich dabei im Aussehen nicht merklich von denen der übrigen Versuche.

Nach Restanalysen von E. Mack (Lit. 2) liegt bei 350 °C und 143 Torr Wasserdampfdruck K_2TeO_4 als Bodenkörper vor. Da sich bei 150 Torr Wasserdampfdruck weder der Verlauf der Sättigungskurve noch das Aussehen des Bodenkörpers plötzlich ändert, muß über den ganzen Temperaturbereich bis 450 °C K_2TeO_4 als Bodenkörper vorliegen. Bei $p_{H_2O} = 55$ Torr sind die Verhältnisse ähnlich. Bei 0 Torr Wasserdampfdruck fand Mack bei 440 °C K_4TeO_5 als Bodenkörper. Wenn man annimmt, daß zunächst K_2TeO_4 ausfällt, so bedeutet die Unstetigkeit in der Löslichkeitskurve einen Übergang von K_2TeO_4 in leichter lösliches K_4TeO_5 nach der Gleichung



Die Umwandlung setzt bei 450 °C ein, weil erst bei dieser Temperatur die Tendenz zur Wasserabgabe groß genug ist, damit Gleichung (1) nach rechts ablaufen kann.

Tabelle 22

Löslichkeitsgleichgewichte im System TeO_3 - KOH - H_2O

$p_{\text{N}_2} = 730 \text{ Torr}, \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ Torr}$			
Gewichts-% TeO_3	Sättigungs- temp. in $^{\circ}\text{C}$	Gewichts-% TeO_3	Sättigungs- temp. in $^{\circ}\text{C}$
0,7	412	7,6	440
1,6	412	7,7	447
2,8	412	8,2	430
3,9	412	8,7	428
6,0	414	10,5	450
6,3	418	10,6	440
6,4	423	11,8	462
6,8	433	12,6	467
7,5	444		
$p_{\text{N}_2} = 675 \text{ Torr}, \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = 55 \text{ Torr}$			
Gewichts-% TeO_3	Sättigungs- temp. in $^{\circ}\text{C}$	Gewichts-% TeO_3	Sättigungs- temp. in $^{\circ}\text{C}$
0,7	140	6,7	420
0,8	150	8,1	438
1,3	260	8,3	440
1,8	278	9,9	453
1,8	293	10,1	456
1,6	395	11,6	469
3,7	395	11,9	472
5,4	396	13,7	496
5,9	403		

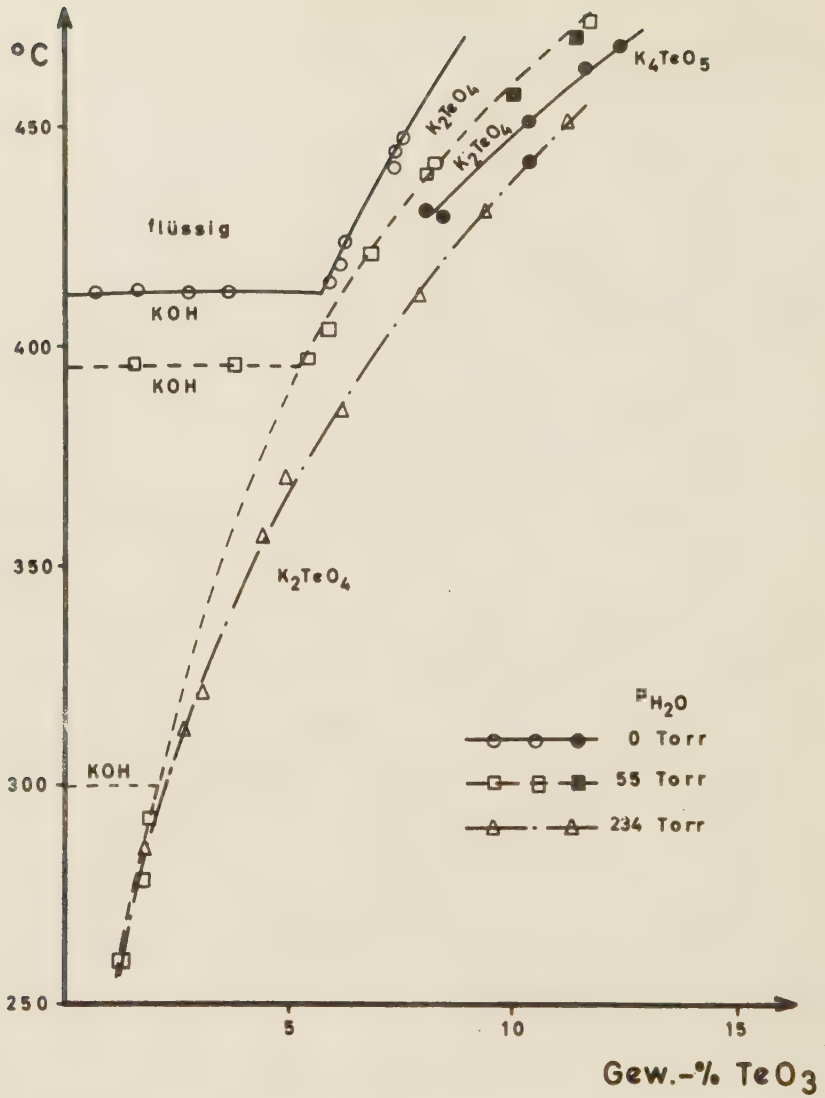


Abb. 18 : Löslichkeit von TeO_3 in KOH -Schmelzen

Fortsetzung von Tabelle 22

$p_{N_2} = 580 \text{ Torr}, \quad p_{H_2O} = 150 \text{ Torr}$			
Gewichts-% TeO_3	Sättigungs- temp. in $^{\circ}C$	Gewichts-% TeO_3	Sättigungs- temp. in $^{\circ}C$
1,7	285	6,3	384
2,7	313	8,1	410
3,1	320	9,6	430
4,4	357	11,3	450
4,9	370		

VI. Die Löslichkeit von Kaliumcarbonat in Kaliumhydroxidschmelzen.

Da Kaliumhydroxid von der Darstellung her immer etwas carbonathaltig ist, war die Kenntnis der Löslichkeit von K_2CO_3 in KOH-Schmelzen von Interesse. Es wurde daher die Löslichkeit von K_2CO_3 in KOH bei 55 Torr Wasserdampfdruck in Stickstoff bestimmt. Die Löslichkeitskurve steigt sehr steil an und wird erst allmählich flacher. Sie läßt sich in ihrem Verlauf auf den Schmelzpunkt des reinen K_2CO_3 extrapolieren. Die Annahme, daß K_2CO_3 als Bodenkörper ausfällt, ist daher gerechtfertigt. Der Bodenkörper zeigt anisotropes Verhalten. Die Kristalle sind sehr klein, die Kristallform ist sehr unregelmäßig und nicht immer genau erkennbar. Die zusätzliche Menge an Carbonat, die im verwendeten KOH bereits enthalten war, ist sehr gering. Der dadurch bedingte Versuchsfehler fällt, namentlich bei größeren K_2CO_3 -Konzentrationen, kaum noch ins Gewicht.

Tabelle 23

Löslichkeit von K_2CO_3 im System K_2CO_3 - KOH - H_2O

Gewichts-% K_2CO_3	Sättigungs- temp. in °C	Gewichts-% K_2CO_3	Sättigungs- temp. in °C
1,2	150	9,9	304
2,8	208	12,0	316
4,5	238	14,1	330
6,2	265	16,4	347
7,9	285	18,4	360

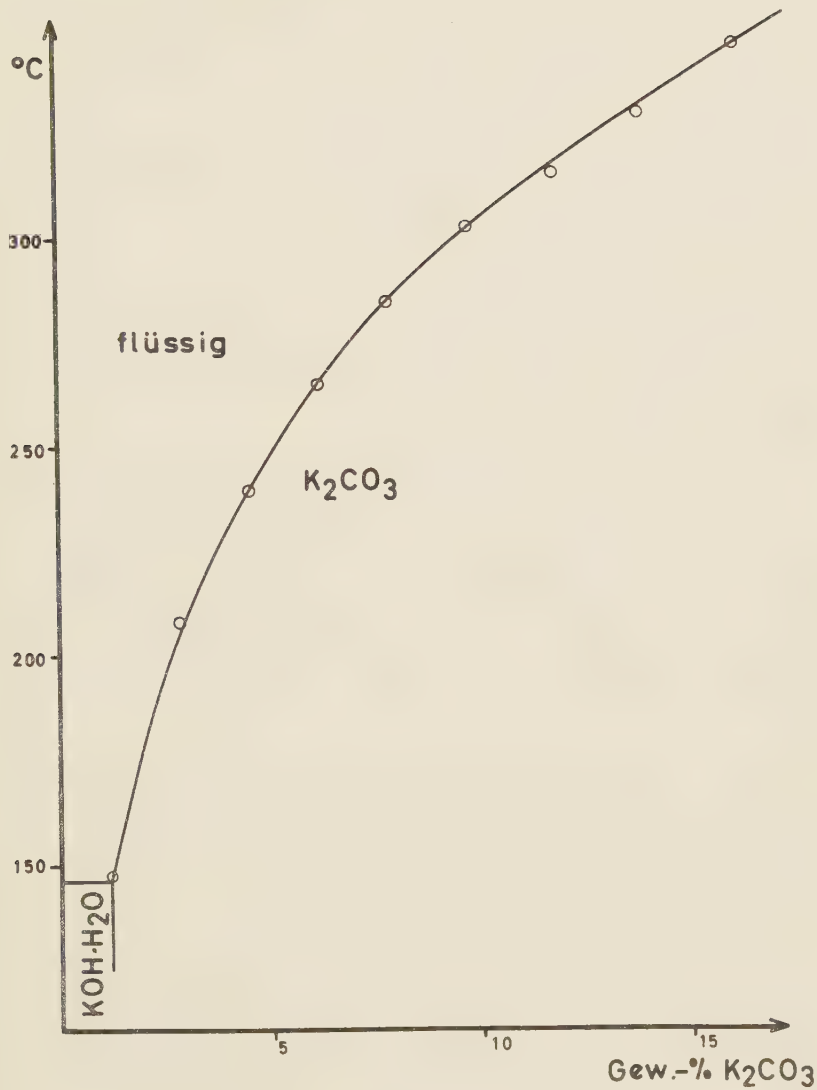


Abb. 19 : Löslichkeit von K_2CO_3 in KOH -Schmelzen

VII. Zusammenfassung.

Die Methode der hängenden Schmelze ermöglichte die Bestimmung einer Reihe von Löslichkeitskurven in Kaliumhydroxidschmelzen. Im einzelnen wurden untersucht: KCl , KClO_3 , KClO_4 , KJ , KJO_3 und KJO_4 . Ferner werden die Löslichkeitskurven von TeO_3 in KOH -Schmelzen bei 0, 55 und 150 Torr Wasserdampfdruck angegeben. Bei $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ Torr zeigt die Löslichkeit eine Unstetigkeit, die einem Übergang des Bodenkörpers K_2TeO_4 in leichter lösliches K_4TeO_5 entspricht. Die Löslichkeitskurve von K_2CO_3 in KOH -Schmelzen wurde bestimmt.

Darüber hinaus wurden die Bedingungen für die Zersetzung der Alkalichlorate und der Alkaliperchlorate in Alkalihydroxidschmelzen untersucht. Alkalichlorate zersetzen sich in Alkalihydroxidschmelzen etwa ab 320°C , Alkaliperchlorate schon ab 290°C . In NaOH -Schmelzen entsteht dabei immer Sauerstoff, während in KOH -Schmelzen nie Sauerstoff beobachtet wurde; dafür treten in diesen Peroxide auf.

KJO_3 geht in KOH -Schmelzen oberhalb 190°C unter Disproportionierung langsam in Kaliumjodid und -perjodat über. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen wurde studiert.

Im System $\text{J}_2\text{O}_7 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ konnte bei 270°C die Verbindung $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$, bei 350°C die Verbindung K_3JO_5 als Bodenkörper röntgenographisch nachgewiesen werden. Eine zweite Modifikation von $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ liegt bei Temperaturen unterhalb 270°C vor. NaJO_4 bildet in Natriumhydroxidschmelzen Na_5JO_6 , das in der Schmelze fast unlöslich ist.

KBrO_3 zersetzt sich in KOH -Schmelzen bei 15 Torr Wasserdampfdruck unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von

Peroxid bei 240 °C. In Nitratschmelzen entsteht freies Brom. Die Abhängigkeit der Zersetzungsreaktion von den Versuchsbedingungen wurde untersucht. KBrO_4 konnte mit IR-Aufnahmen und Pulverdiagrammen nicht nachgewiesen werden.

VIII. Literaturverzeichnis.

- (1) H. Lux u. T. Niedermaier, Z. anorg. allg. Chem. 285, 246 (1956)
- (2) E. Mack, Diss. TH München 1961
- (3) F. Brändl, Diss. Univ. München 1963
- (4) J. Scobai, Z. physik. Chem. 44, 319 (1903)
- (5) C. E. Otto u. H. S. Fry, J. Amer. chem. Soc. 46, 269 (1924)
- (6) K. A. Hofmann, S.-B. preuß. Akad. Wiss. physik.-math. Kl. 1932, 448
- (7) A. Glasner u. L. Weidenfeld, J. Amer. chem. Soc. 74, 2464 (1952)
- (8) G. G. Marvin u. L. B. Woodlaver, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 17, 474 (1945)
- (9) A. Glasner u. L. Weidenfeld, J. Amer. chem. Soc. 74, 2467 (1952)
- (10) L. L. Bircumshaw u. T. R. Phillips, J. chem. Soc. 1953, 703
- (11) A. E. Harvey, M. T. Edmison, E. D. Jones, R. A. Seybert u. K. A. Catto, J. Amer. chem. Soc. 76, 3270 (1954)
- (12) S. Gordon u. C. Campbell, Analytic. Chem. 1955, 1102
- (13) Meyer u. M. Markovitz, J. physik. Chem. 61, 505 (1957); 62, 827 (1958)
- (14) E. Blau u. R. Weingand, Z. Elektrochem. 27, 1 (1921)
- (15) Bellany, Monit. scient. [4] 1, 1145 (1887)
- (16) R. P. Seward u. H. W. Otto, J. physik. Chem. 65, 2078 (1961)
- (17) H. D. Willard u. G. M. Smith, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 11, 186 (1939)
- (18) Handbuch der Analytischen Chemie 1953
Band 7, S. 92

- (18) A. Monnier, Ann. Chim. analyt. 22, 1 (1917)
- (19) G. Jander u. H. Wendt, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart 1954, S. 249
- (20) H. Lux, E. Kuhn u. T. Niedermaier, Z. anorg. allg. Chem. 298, 285 (1959)
- (21) F.A. Henglein u. L. Teichmann, Z. anorg. allg. Chem. 188, 138 (1930)
- (22) R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583 (1958)
- (23) F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. 55, 71 (1905)
- (24) H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 303, 162 (1960)
- (25) K. L. Huppert, Diss. TH Karlsruhe 1959
- (26) E. Zintl u. W. Morawietz, Z. anorg. allg. Chem. 236, 372 (1938); 245, 20 (1941)
- (27) H. H. Willard u. J. J. Thomson, J. Amer. chem. Soc. 56, 1827 (1934)
- (28) A. Berka, Z. analyt. Chem. 178, 220 (1960)
- (29) H. H. Willard u. L. R. Perkins, Analytic. Chem. 25, 1634 (1953)
- (30) E. Jänecke, Z. anorg. allg. Chem. 188, 72 (1933)
- (31) E. Jänecke, Z. Elektrochem. 48, 454 (1942)
- (32) R. Kuhn, Diss. Univ. München 1957

Lebenslauf.

Max Kuisl, geb. 18. Juli 1937 in Illertissen;
Vater: Eduard Kuisl, Diplom-Landwirt;
1943 - 1947 Volksschule in Illertissen;
1947 - 1953 Humboldt-Gymnasium in Ulm/Do;
1953 - 1955 Lehrzeit bei der Bayerischen Hypo-
theken- und Wechsel-Bank in Babenhausen/Schw.;
1956 - März 1957 Humboldt-Gymnasium in Ulm/Do;
März 1957 Abitur am Humboldt-Gymnasium in Ulm;
April - Juni 1957 Wehrdienst;
Juli - Oktober 1957 Bayerische Hypotheken-
und Wechsel-Bank in Babenhausen/Schwaben;
Ab Wintersemester 1957/58 Studium der Chemie
an der Universität München;
April 1960 Diplom-Vorexamen in Chemie;
April 1962 Diplom-Hauptexamen in Chemie;
Mai 1962 - April 1964 Anfertigung einer Diplom-
arbeit und Dissertation unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. H. Lux am Institut für Anorgani-
sche Chemie der Universität München.

THE HISTORY OF THE
CITY OF BOSTON
FROM THE FIRST SETTLEMENT
TO THE PRESENT TIME
IN TWO VOLUMES
BY NATHANIEL BENTLEY
VOL. I.
BOSTON: PUBLISHED BY
J. B. ALLEN, 1856.

